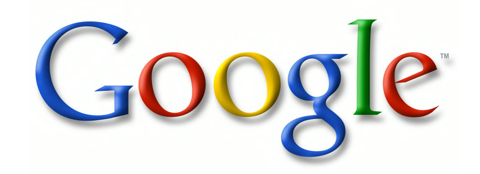
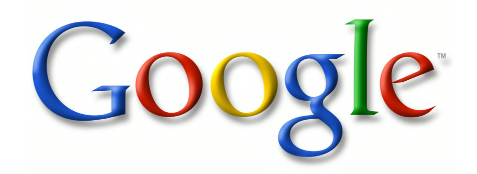







SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band IX.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1853.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

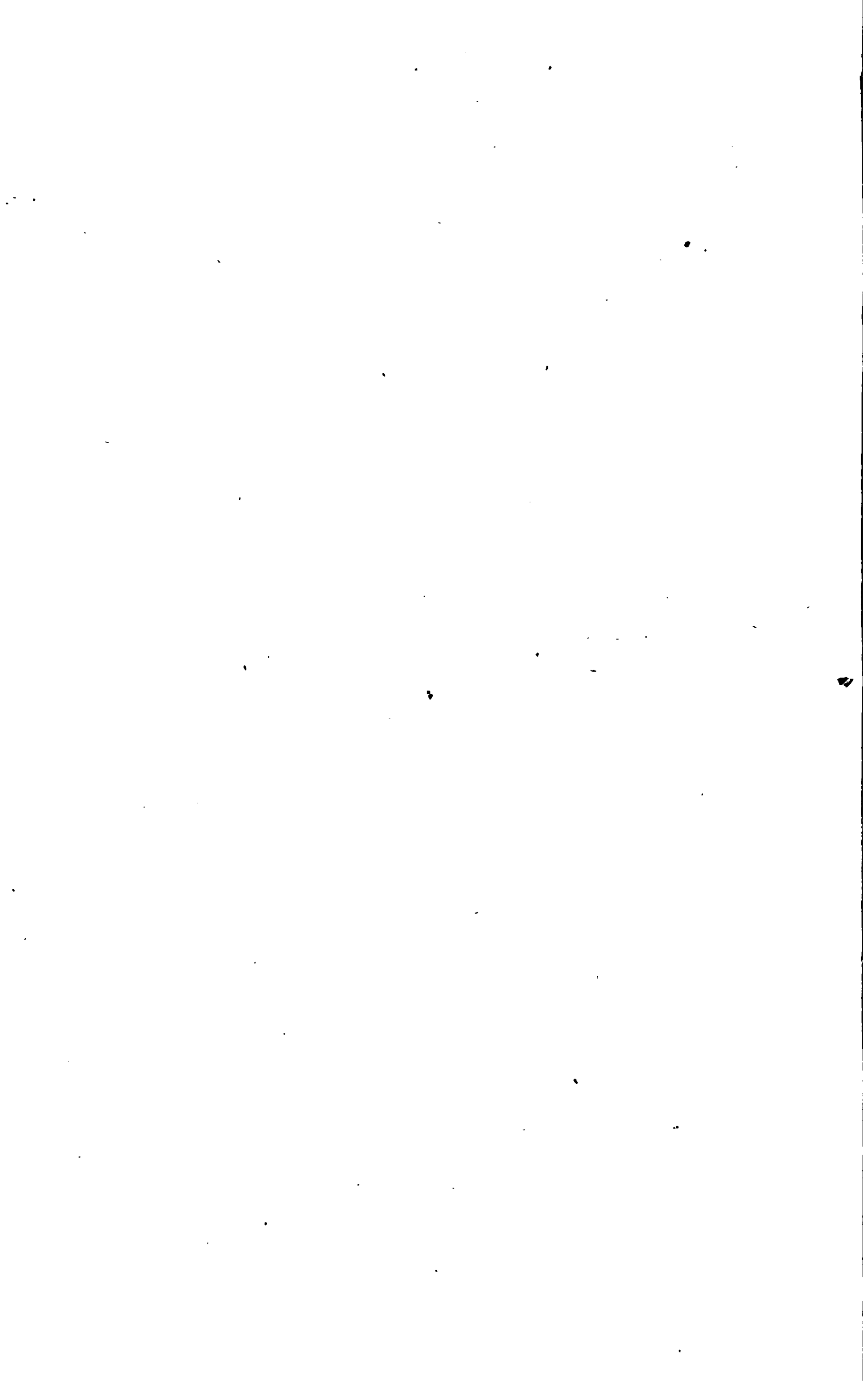
Band LXXXV.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1853.



Inhaltsanzeige des LXXXV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber das electrolytische Gesetz; von H. Buff 1

Ueber die Darstellung von kohlensaurem Amyloxyd; nach J. A. Bruce 16

Beiträge zur Kenntnifs der isomeren Säuren; von J. Gottlieb . . 17

Vergleichende Untersuchung des Wasser- und Fettgehaltes des Gehirns; von J. Hauff und R. Walther 42

Versuch einer neuen Deutung der Constitution der sog. Imide; von J. Schlofsberger 55

Fortgesetzte Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation organischer Körper; von C. Völckel in Solothurn . . 59

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Freiburg; mitgetheilt von Dr. v. Babo.

III. Analyse eines bei Wolfach im Kinzigthal vorkommenden Oligoklases; von Julius Moser aus Bruchsal 97

IV. Analyse des hellgrauen Thones von Wiesloch; von Demselben 99

V. Ueber die Darstellung des Furfurols; von Dr. L. v. Babo 100

Seite

Ueber chemische Verwandtschaft; von Dr. Heinrich Debus . . 103

Ueber ein neues fossiles Harz; von J. W. Mallet, Dr. philos. in Dublin 135

Zweites Heft.

Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft; von R. Bunsen 137

Das Silber als Einheit für die Messung des electrischen Leitungswiderstandes; von Dr. Wilhelm Langsdorf 155

Ueber die Structur und Zusammensetzung einiger basaltischen und metamorphischen Felsarten; von Dr. Andrews 172

Ueber die Verbindungen einiger flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien; von Cäsar Bertagnini 179

Ueber den Butylalkohol; von A. Wurtz 197

Ueber das Gehirn; von E. v. Bibra 201

Briefliche Mittheilungen von L. Chiozza:

I. Ueber eine Verbindung der Pelargonsäure mit Stickoxyd 225

II. Ueber wasserfreie Caprylsäure und Pelargonsäure . 229

III. Ueber eine neue Bildungsweise der Aldehyde . . 232

Ueber die Bestandtheile des Froschfleisches; von Fr. Grohé . . 233

Ueber das Kümmelöl; von C. Völckel 246

Ueber die Gewinnung des Lithions aus Triphyllin; von Hugo Müller 251

Ueber eigenthümliche Metall-Reductionen auf nassem Wege . . . 253

Ueber die Aequivalentgewichte von Platin und Baryum; nach Andrews 255

Drittes Heft.

Seite

Ueber eine isländische quarzführende Abänderung des Trachyts; von Theodor Kjerulf aus Christiania 257

Ueber einen neuen Aspirator; von Dr. Andrews 263

Ueber die Verbindungen einiger flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien; von Cäsar Bertagnini (Schlufs der S. 196 abgebrochenen Abhandlung) 268

Analyse der Asche von Wickensamen aus Neufchatel; von J. Cohen 288

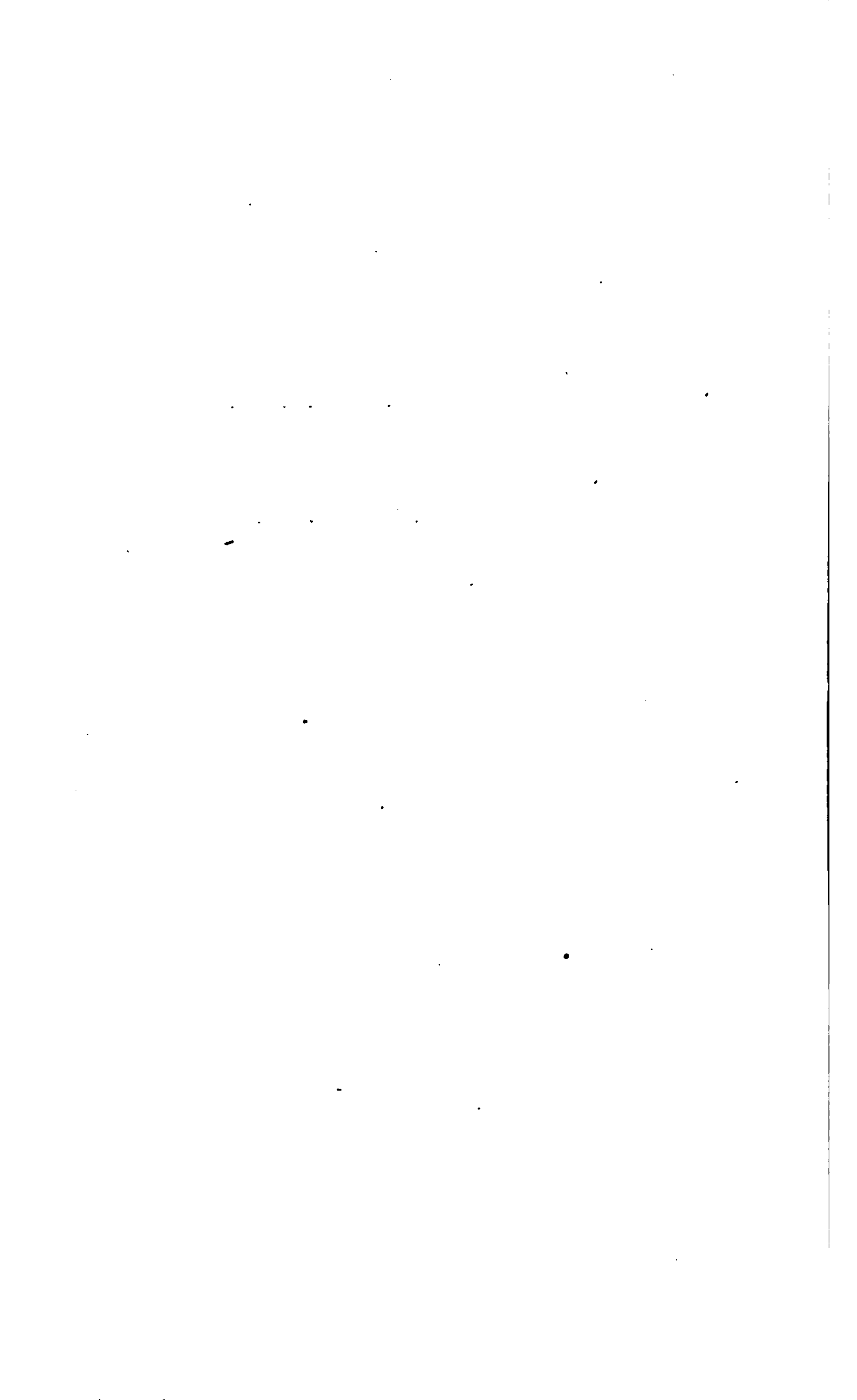
Ueber einige Harnstoffverbindungen und eine neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harn; von Justus Liebig 289

Ueber Azobenzid, Azoxybenzid und Seminaphtalidin; nach N. Zinin 328

Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten; von Dr. E. Frankland 329

Analyse des Wolkensteiner Mineralwassers; von A. Seyferth . . 373

Einflufs des Drucks auf das Bestehen von Verbindungen 374



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXV. Bandes erstes Heft.

Ueber das electrolytische Gesetz;

von *H. Buff.*

Das Gesetz der festen electrolytischen Wirkung ist bisher von mehreren Physikern wenn nicht bestritten, doch auch nicht als streng erwiesen angesehen worden. Andere haben es sogar nur als annähernd richtig betrachtet. In diesem Sinne haben sich z. B. Martens *), Schönbein **), de la Rive ***) ausgesprochen. Jacobi, der erst im vorigen Jahre einige Versuche über electrische Zersetzung des schwefelsauren Kupfers bekannt gemacht hat †), neigt zu der Ansicht, dafs die Stärke dieser Wirkung von der Concentration der Lösung abhängig sey. Auch der berühmte Entdecker des electrolytischen Gesetzes hat in der zwölften Reihe seiner Experimentaluntersuchungen über Electricität die Möglichkeit zugegeben, dafs Electrolyte im flüssigen Zustande electrische Ströme unterhalb einer gewissen, bei verschiedenen zersetzbaren Flüssigkeiten

---

*) Pogg. Ann. LVIII, S. 234. Inst. 1850, S. 30.

**) Pogg. Ann. XLIII, S. 238.

***) Pogg. Ann. LIV, S. 403.

†) Petersb. Acad. Bull. IX, S. 333.

nicht gleichen, doch immer sehr geringen Stufe der Stärke leiten können, ohne zersetzt zu werden.

Da die feste electrische Zersetzung, in so fern dieselbe in aller Strenge angenommen werden kann, ein vorzügliches Mittel bietet, die Einheit der Electricitätsmenge festzustellen — denn diese Einheit würde dann mit der Einheit der chemischen Kraft zusammenfallen —, so schien es mir von grofsem Interesse, durch genaue Messungen die Grenzen zu bestimmen, bis zu welchen das Faraday'sche Gesetz sich bewährt. In Folge einer zu diesem Zwecke angestellten Untersuchung glaube ich als erwiesen annehmen zu dürfen, dafs selbst die geringsten Electricitätsmengen sich durch eine electrisch zersetzbare Flüssigkeit nicht bewegen können, ohne ein Aequivalent derselben zu zersetzen.

Als Electrolyt betrachte ich, in Uebereinstimmung mit der jetzt herrschenden Ansicht, eine jede chemische Verbindung, welche ähnlich dem Wasser, dem Chlorwasserstoff, dem Chlorblei etc., aus einem electropositiven Radicale, das sich unter der Einwirkung des Stromes an der negativen Polplatte ansammelt, und aus einem electronegativen Radicale, das an der positiven Polplatte ausgeschieden wird, gebildet ist. So besteht schwefelsaures Kupferoxyd aus dem positiven Radicale Cu, und aus dem negativen SO_4; salpetersaures Silberoxyd aus dem positiven Radicale Ag, und dem negativen NO_6; schwefelsaures Ammoniak aus dem positiven Radicale NH_4 und dem negativen SO_4 u. s. w. Dieser Ansicht zu Folge entspricht es einer ganz gleichen electrolytischen Wirkung, ob der Strom aus Wasser die Wasserstoffmenge H, oder aus einer Silberlösung Ag, oder aus einem Ammoniaksalze das Radical NH_4 ausscheidet u. s. w.

Die Frage, deren Beantwortung ich mir vorgesetzt habe, ist nun, ob diese Wirkung der Electricität an gewisse Stromstärken geknüpft ist, oder ob sie auch unter dem Ein-

flusse der schwächsten Ströme in verhältnifsmäfsigem Grade eintritt.

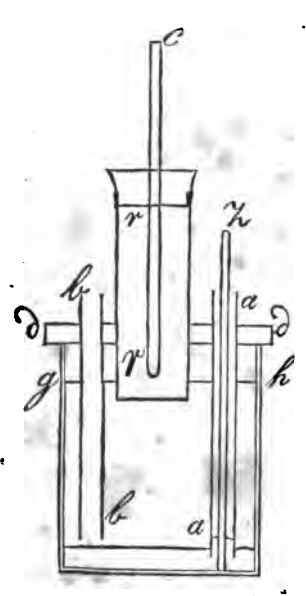
Um Ströme von sehr geringer Stärke zum electrolytischen Processe benutzen und doch zugleich aus der Zersetzungsflüssigkeit eine zum Abwiegen hinreichende Menge von Substanz ausscheiden zu können, bedurfte es einer electrischen Kette von solcher Beständigkeit, dafs sie wenigstens während mehrerer Tage schwache Ströme von vollkommener Unveränderlichkeit zu liefern vermochte. Keine der bekannten galvanischen Ketten genügt zu diesem Zwecke. Da jedoch dieser Mangel an Beständigkeit bei den sogenannten constanten Ketten nicht sowohl im Princip, als in schädlichen Nebeneinflüssen seinen Grund hat, so suchte ich die letzteren möglichst zu beseitigen. Diefs gelang mir am vollständigsten durch eine Abänderung der Daniell'schen Kette.

Eine kleine Veränderung erleidet diese Kette schon dadurch, dafs die das Zink umgebende Schwefelsäure allmälig in schwefelsaures Zink verwandelt wird. Diesem Uebelstand ist aber, wie bekannt, leicht vorzubeugen, indem man die Zelle, in welche das Zink eintaucht, gleich von Anfang mit schwefelsaurem Zink anfüllt. Hierdurch wird zwar der Leitungswiderstand vergröfsert, diefs kommt aber bei einem Strome, der ohnediefs einen sehr grofsen Weg zurücklegen soll, so gut wie nicht in Betracht.

Die Hauptursache der Veränderlichkeit der Daniell'schen Kette, wenn es sich um sehr schwache, aber dafür lang dauernde Ströme handelt, ist der durch Endosmose bewirkte, allmälige Uebertritt der Kupferlösung zu der Zinklösung. Nicht nur dafs dadurch Kupfer auf dem gewöhnlichen chemischen Wege niedergeschlagen wird, und dafs mit demselben sein Aequivalent an Zink für den electrischen Procefs verloren geht, sondern das an der Zinkfläche ausgefällte Kupfer verändert auch den Oberflächenzustand des electropositiven Metalls,

indem es zugleich die Veranlassung zu Nebenströmen giebt, welche das weitere Ausfällen des Kupfers, sowie den Zinkverlust ungemein beschleunigen. Diese localen Ströme sind auch die Ursache, dafs sich allmälig die Zwischenräume der Thonzelle mit metallischem Kupfer ausfüllen, und dafs endlich dieses Metall sogar an der Aufsenfläche der Zelle erscheint.

Durch die folgende Einrichtung gelang es, den Einflufs der Endosmose auf ein Minimum zurückzuführen. Ein Glasgefäfs (vergl. nebenstehende Figur) mit abgeschliffenem Rande erhält einen gut verschliefsenden Deckel *(dd)*, der mit drei Oeffnungen versehen ist, bestimmt zur Aufnahme von drei cylindrischen Glasröhren. Der durch die mittelste, möglichst weite Oeffnung eindringende Cylinder *(rr)* ist unten mit Blase umbunden. Von den beiden anderen Glasröhren senkt sich die eine *(aa)* bis in eine Lage Quecksilber, welche den Boden bedeckt; die andere *(bb)* mündet unmittelbar über dem Quecksilber. Das Gefäfs wird mit Zinkvitriol bis zur Höhe *g h* angefüllt, so dafs diese Flüssigkeit die poröse Scheidewand benetzen mufs. In den Cylinder *r* wird Kupferlösung, vermengt mit festen Stücken Kupfervitriol, gebracht. Taucht man in die letztere Flüssigkeit einen Kupferstreifen oder auch nur einen Kupferdraht, stellt man in das Rohr *a* einen Zinkdraht und verbindet *c* mit *z* durch einen Leiter der Electricität, so entsteht ein Strom von vollkommener Beständigkeit, indem sich von dem Zink in dem Quecksilber immer gerade so viel



auflöst, als zur Erhaltung einer gleichförmigen Thätigkeit erforderlich ist.

Die Endosmose ist bei dieser Anwendung zwar nicht ganz und gar verhindert, aber sie tritt nur äufserst langsam ein, weil die Lösung des Zinkvitriols schwerer ist, als die des Kupfervitriols. Der Zinkdraht sinkt nach, je nachdem sein unteres Ende aufgelöst wird; um den Kupfervitriol bequem ersetzen zu können, ohne den Strom zu stören, hat man den Korkstöpsel, welcher das Kupfer trägt, getheilt, so dafs ein Stück desselben herausgenommen und dadurch eine Oeffnung erhalten werden kann, ohne das Kupfer aus der Stelle zu rücken. Mittelst des Rohrs *b* läfst sich nach Bedürfnifs etwas Zinkvitriol herausziehen und durch Wasser ersetzen.

Ketten dieser Einrichtung sind seit Mitte Juli im Gebrauche, ohne dafs bis zu Anfang October sich ihre Wirksamkeit auch nur im Geringsten verändert hätte, und ohne dafs es nöthig wurde, sie auseinander zu nehmen. Gegen Mitte October wurde eine geringe Abnahme des Stromes wahrnehmbar. Sie rührte, wie sich bei näherer Untersuchung erwies, daher, weil sich in den Poren der, übrigens noch ganz unverletzten Haut Eisenoxyd abgesetzt hatte. Die Stromstärke, welche sie dauernd zu entwickeln vermögen, ist mehr als hinreichend, um ihre Anwendung z. B. zum Betriebe electrischer Telegraphen zu erlauben. Auch zweifle ich nicht, dafs, einmal zu diesem Zwecke erprobt, sie bald alle anderen Combinationen verdrängen werden.

Ihre Vorzüge vor der gewöhnlichen Daniell'schen Kette lassen sich am besten aus dem folgenden Versuche übersehen. Eine Kette der letzteren Art wurde mit der einen Drahthälfte eines Multiplicators verbunden. Sie bewirkte eine Ablenkung von 78°,0. Eine zweite Kette nach der vorherbeschriebenen Einrichtung, durch die andere Hälfte des Multiplicatordrahts geschlossen, gab für sich 77°,5 Ablenkung. Als beide Ströme gleichzeitig,

in entgegengesetztem Sinne liefsen, entstand eine Ablenkung von 8°,2 im Sinne eines Uebergewichtes der Daniell'schen Kette. Dieses Uebergewicht sank aber schon nach 2 Stunden auf 8,0, nach 20 Stunden auf 7°,5, und verminderte sich in ähnlicher Weise fortwährend. Nach 9 Tagen blieb dieser Kette nur noch ein Strom von 33°, während derjenige der anderen sich ganz unverändert erhalten hatte. Der electrolytische Zinkverbrauch bei dieser Stromstärke, und bei einer Wirkungszeit von genau 13095 Minuten beträgt 164,6 Mllgrm. Wirklich war aber in der Kette nach der neuen Einrichtung 1140 Mllgrm., also das 7fache, in der älteren Daniell'schen Kette gar 27700 Mllgrm., oder das 168fache an Zink verzehrt worden. Diese großen Verluste sind Folgen der localen Einflüsse. Sie würden daher bei stärkeren Strömen verhältnifsmäfsig geringer erschienen seyn.

Die beschriebene galvanische Kette von grofser Beständigkeit ist zu den folgenden Versuchen ausschliefslich gebraucht worden. Ein und dasselbe Paar diente bei der ganzen, mehrere Monate dauernden Untersuchung, ohne dafs es jemals auseinander genommen werden mufste. Ueberhaupt wurde nicht die geringste Veränderung damit vorgenommen, aufser dafs man von Zeit zu Zeit einige Stückchen Kupfervitriol zusetzte.

Um das Verhältnifs der electrolytischen Wirkung zur Stromstärke zu prüfen, wählte ich als Zersetzungsflüssigkeit eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silber. In dieselbe tauchten zwei Silberstreifen; so dafs unter dem Einflusse des Stroms von dem einen Silber in die Flüssigkeit eintrat und an dem andern sich absetzte. Professor v. Liebig hatte die Gefälligkeit, mir sowohl das metallische Silber, wie die Silberlösung eigens zu dieser Untersuchung in vollkommen chemisch reinem Zustande darzustellen.

Ein Wechsel der Stromstärke wurde durch Einschalten ungleich langer Drähte erzielt. Hierzu dienten zwei

ganz gleich beschaffene, sehr dünne und so lange Kupferdrähte, daſs jeder für sich einen Leitungswiderstand gleich dem eines Silberdrahts von 1,5 Millimeter Dicke bei 1,800000 Meter Länge ausübte. Es ist begreiflich, daſs, verglichen mit einem so auſserordentlich groſsen Widerstande, derjenige des galvanischen Elementes sammt dem der Zersetzungszelle nur die Bedeutung eines kleinen Bruchtheils haben konnte. Je nachdem beide Drähte r und r' hinter einander, oder nur einer derselben, oder endlich beide neben einander als Draht von doppeltem Querschnitt, in den Kreis eingeschaltet wurden, entstanden daher drei Ströme, deren Stärken sich nahe wie 1 zu 2 zu 4 verhalten muſsten.

Diese Drähte bildeten zugleich das Multiplicatorgewinde eines Galvanometers, so daſs man aus der durch einen Strom bewirkten Ablenkung der Nadel jeden Augenblick im Stande war, den Grad der Beständigkeit des Stromes zu controliren.

Hier folgen die Resultate einiger Versuche:

	Länge des Drahtes	Ablenkung der Nadel	Dauer des Stroms in Minuten	Silberniederschlag in Milgrm.	
				gefunden	berechnet auf 6000'
1	r + r'	78°,15	1756	38,3	130,93
2	r + r'	78°,15	2547	55,4	130,50
3	r	78°,13	1393	60,1	258,78
4	r'	78°,0	1411	60,95	259,17
5	½ r	83°,5	720	62,2	518,33

Die hier bezeichneten Ablenkungen sind nicht Mittelwerthe, sondern blieben unveränderlich während der ganzen Dauer der betreffenden Versuche. Späterhin, nachdem die galvanische Kette schon mehrere Monate im Gebrauche gewesen war, wurden zuweilen im Laufe der einzelnen Versuche kleine Schwankungen bemerklich, die jedoch einige Zehntheile eines Grades nicht überstiegen. Die groſse Beständigkeit der Kette ergiebt sich übrigens auch aus dem Resultate der Electrolyse. Die ausgeschie-

denen Silbermengen in den beiden ersten Versuchen sind, wie man sieht, fast genau der Zeit proportional. Die Versuche 3 und 4 enthalten durch das Ergebnifs der Electrolyse einen Beleg für die genau gleiche Länge der Drähte r und r'. Ferner sieht man, dafs bei der halben Drahtlänge die Quantität des in der Zeiteinheit niedergeschlagenen Silbers fast verdoppelt wurde. Der kleine Unterschied erklärt sich aus dem Umstande, dafs der Leitungswiderstand des Elementes und der Zersetzungszelle nicht ganz verschwindend war. Dieser Widerstand läfst sich aus den mitgetheilten Beobachtungen ableiten; er beträgt ungefähr $\frac{1}{130}$ von dem des Drahtes r + r'. Berechnet man hiernach rückwärts die Erfolge der Electrolyse, so ergiebt sich:

für den Widerstand	in der Zeit	der Silberniederschlag
$r + r' + \varrho$	2547'	55,50 Mllgrm.
$r + \varrho$	1411'	61,03 „
$r/2 + \varrho$	720'	61,35 „

Die so berechneten Silbermengen stimmen mit den wirklich gefundenen sehr nahe überein.

Diese Versuche sind zu Anfang August ausgeführt worden. Als man sie gegen Ende October wiederholte, zeigte sich, wie schon erwähnt, der Widerstand des constanten Elementes merklich vergröfsert. Derselbe wurde nun ebenfalls durch die Electrolyse der Silberlösung gemessen. Er ist, addirt zu dem der Zersetzungszelle, in der folgenden Tabelle mit ϱ bezeichnet.

Widerstand der Kette	Ablenkung der Nadel	Dauer des Stroms	Silberniederschlag in Mllgrm.		
			gefunden	berechnet	in 6000 Minuten
$2r + \varrho$	78°,0	2934'	63,1	63,09	129,04
$r + \varrho$	77°,05	1510'	63,3	63,37	251,50
$r/2 + \varrho$	83°,15	960'	76,55	76,88	478,44
ϱ	—	83'	72,3	72,43	5226,30

Unter der Voraussetzung, dafs die in gleichen Zeiten erfolgten electrolytischen Silberniederschläge der Stromstärke proportional sind, giebt die letzte Spalte der Tabelle das Verhältnifs der angewendeten Stromstärken. Die grofse Uebereinstimmung der in der vierten und fünften Spalte enthaltenen Zahlen rechtfertigt dann obige Voraussetzung innerhalb eines grofsen Spielraums der Stromstärken. Das Verhältnifs der Widerstände 2 r und ϱ aus allen Versuchen abgeleitet ist : wie 7560 zu 191.

Um zu erfahren, ob die zersetzende Kraft schwacher Ströme in verschiedenen Querschnitten sich gleich bleibt, wurden zwei Zellen mit Silberlösung, so wie die ganze Drahtlänge r + r' mit dem constanten Elemente verbunden. Der Strom blieb fast 9 Tage, nämlich 12539 Minuten hindurch, ununterbrochen im Gange. Nach dieser Zeit fand man :

in der einen Zersetzungszelle :

Gewichtsverlust des positiven Silberstreifs = 267,0 Mllgrm.
Gewichtszunahme des negativen Silberstreifs = 266,6 Mllgrm.;

in der andern Zersetzungszelle :

Gewichtsverlust des positiven Silberstreifs = 267,6 Mllgrm.
Gewichtszunahme des negativen Silberstreifs = 267,4 Mllgrm.

Die verwendete Silberlösung enthielt in 1 CC. Flüssigkeit 25 Mllgrm. neutrales salpetersaures Silber. Um den etwaigen Einflufs einer Verschiedenheit des Concentrationsgrades kennen zu lernen, wurde noch eine dünnere Lösung gebildet, welche nur 10 Mllgrm. des Silbersalzes in 1 CC. Flüssigkeit enthielt. Zwei Zellen mit diesen Lösungen gefüllt, wurden zugleich mit dem Drahte r in den Kreislauf des Stromes gebracht. Der Versuch dauerte 51¼ Stunden. Nach dieser Zeit hatte der negative Silberstreif in der Zelle mit concentrirterer Lösung um 124,66 Mllgrm. an Gewicht zugenommen. Der negative Silberstreif in der Zelle mit verdünnterer Lösung war um 124,16 Mllgrm. schwerer geworden.

Der Verdünnungsgrad hat hiernach keinen Einfluſs auf das Ergebniſs der Electrolyse. Dagegen fand ich, daſs bei überschüssiger Säure und schwachem Strome scheinbar etwas weniger Silber abgesetzt wurde als das Gesetz verlangt, offenbar, weil während der langen Zeit, welche für den Zersetzungsversuch nothwendig ist, eine merkliche Silbermenge von der freien Salpetersäure aufgelöst wurde. Auch in den alkalischen Cyan-Silberlösungen wird ein Theil des electrisch ausgeschiedenen Silbers wieder aufgelöst. In einem Falle betrug sogar die während 10 Stunden aufgelöste Silbermenge mehr, als in derselben Zeit durch den Strom abgesetzt werden konnte.

Bekanntlich erleiden Wasser und verdünnte Schwefelsäure in der Zersetzungszelle, unter dem Einfluſs eines einzigen galvanischen Paares, gewöhnlich keine bemerkbare Zersetzung. Hauptsächlich aus dieser Erfahrung hat man gefolgert, daſs geringe Electricitätsmengen von dem Wasser in ähnlicher Weise wie von den Metallen geleitet werden. Die auf dem angedeuteten Wege in Circulation gesetzten Ströme sind indessen von viel geringerer Stärke, als man sich häufig vorgestellt haben mag. Ein Strom, der während 100 Stunden aus einer Silberlösung 130 Mllgrm. Silber abscheidet, würde nach dem Faraday'schen Gesetze, durch Zersetzung von Wasser in derselben Zeit 1,2 Mllgrm. oder 13,42 CC. Wasserstoffgas liefern können. Da nun dieses Gas sowohl in Wasser wie in Säuren und alkalischen Lösungen etwas auflöslich ist, und sich durch Diffusion aus dem Wasser in der Luft ausbreitet, so kann es nicht wundern, wenn die durch einen Strom von der bezeichneten Kraft bewirkte Electrolyse des Wassers der directen Beobachtung entgeht. Gleichwohl besitzt dieser Strom eine sehr bedeutende Intensität, wenn man ihn mit demjenigen vergleicht, welchen ein constantes Element zu unterhalten

vermag, sobald die Electricität genöthigt ist, durch verdünnte Schwefelsäure zwischen Platindrähten zu gehen.

In eine Kette der letzteren Art wurde eine zweite Zersetzungszelle eingeschaltet, welche Silberlösung und Silberstreifen enthielt. Während der ganzen Dauer dieses Versuchs zeigte sich nicht eine Spur von Gasentbindung an den in die Schwefelsäure getauchten Platindrähten. Dagegen erschienen allmälig an der Oberfläche des negativen Silberstreifs einige deutlich ausgebildete Silberkrystalle. Die dadurch bewirkte Gewichtszunahme betrug nach 96 Stunden 20 Minuten nicht mehr als 6,45 Milligramm. In 100 Stunden würden also 6,7 Mllgrm. Silber ausgefällt worden seyn, deren Aequivalent in Wasserstoffgas 0,7 CC. beträgt.

Der Grund dieser so geringen Intensität ist bekanntlich die Polarisation der Platindrähte, wodurch die electromotorische Kraft des wirksamen Elementes fast gänzlich erschöpft wurde.

Als man den positiven Platindraht mit einem Silberdraht vertauschte, wurde sogleich eine schwache Gasentwicklung an dem negativen (Platin-) Drahte bemerkbar. Nach Verlauf mehrerer Stunden verschwanden allmälig die Gasbläschen, aber nur deſshalb, weil unterdessen Silber in die Flüssigkeit eingetreten war und sich an dem negativen Drahte wieder absetzte. Der positive Draht hatte dadurch nach 15 Stunden 22 Minuten 47,25 Mllgrm. von seinem Gewichte verloren. In der gleichzeitig vom Strome durchflossenen Zelle mit Silberlösung hätten sich an dem negativen Pole 47,1 Mllgrm. Silber (entsprechend 306,5 Mllgrm. in 100 Stunden) ausgeschieden. Die Uebereinstimmung beider Gewichte beweist, daſs in beiden Zellen von Anfang an eine gleich starke Zersetzung stattgefunden haben muſste. Ich schlieſse hieraus, daſs die Zerlegung der Schwefelsäure in ihre beiden Radicale durch schwache

Ströme nach demselben Verhältnisse wie durch starke Ströme erfolgt.

Der zuletzt beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dafs man in die eine Zersetzungszelle anstatt der verdünnten Schwefelsäure chemisch reines, unmittelbar vorher ausgekochtes Wasser brachte. Bei dem jetzt natürlich sehr viel schwächeren Strome erschienen keine Gasbläschen an den in das Wasser eingetauchten Drähten oder Platten. Gleichwohl mufste das Wasser zersetzt worden seyn, denn von dem positiven Pole, dem eingetauchten Silber, senkte sich nach Verlauf einiger Stunden ein milchweifser Niederschlag herab und lagerte sich über den Boden des Glasgefäfses. Der Strom, der bis dahin fortdauernd an Kraft verloren hatte, verstärkte sich allmälig wieder und bald zeigten sich an dem negativen Pole zarte Blättchen von metallischem Silber, die nach und nach die ganze Oberfläche des Platins überzogen, und zuletzt ihre Verzweigungen über die ganze Bodenfläche des Glases ausbreiteten. Ueberall, wo diese Silberdendriten die früher gebildete milchweifse Oxydlage erreichten, wurde auch diese reducirt, bis endlich aller weifser Niederschlag, der anfangs den Boden bedeckt hatte, wieder in metallisches Silber verwandelt worden war. Es geht hieraus aufs deutlichste hervor, dafs fortdauernd eine Zerlegung des Wassers statt fand, ungeachtet der am negativen Pole aufgetretene Wasserstoff niemals direct sichtbar geworden war. Die electrolytische Wanderung des Silbers bei diesem Versuche setzt eine geringe Auflöslichkeit seines Oxyds im Wasser voraus. Vielleicht war dieselbe durch eine Spur von Ammoniakgehalt des Wassers bewirkt; indessen trat sie in ganz gleicher Weise ein, nachdem das Wasser längere Zeit ausgekocht worden war. Auch konnte die nach Beendigung des Versuchs vollkommen klar abgezogene Flüssigkeit durch blofses Erhitzen nicht im Geringsten getrübt werden, ungeachtet ein Zusatz

von Salzsäure sogleich eine starke Trübung bewirkte. Ein Zersetzungsprocefs der eben beschriebenen Art wurde fast 4 Tage, nämlich 5470 Minuten im Gange gelassen. Der negative Pol in der Silberlösung hatte unterdessen eine Gewichtszunahme von 24,4 Mllgrm. (entsprechend 26,76 Mllgrm. in der Zeit von 100 Stunden) erfahren. Der Silberstreif in dem Wasser hatte sich mit einer Schicht von dunkelbraunem Silberoxyd überzogen. Nachdem dieses mit verdünnter Essigsäure vorsichtig abgespült, dann die Platte geglüht worden war, ergab sich ein Gewichtsverlust von 24,8 Mllgrm. Der Effect der Electrolyse des Wassers stimmte also mit demjenigen der Silberlösung überein, obschon, wie man sieht, die Stärke des Stroms äufserst gering war.

Auch die Electrolyse des Kupfervitriols gewährt eine befriedigende Uebereinstimmung mit der des salpetersauren Silbers, wenn man dazu eine chemisch reine, von überschüssiger Säure ganz freie Lösung gewählt hat, in welche als Uebergangsflächen zwei reine Kupferstreifen eingetaucht werden. An der Stelle des negativen Kupfers kann auch Platin dienen. Zwar erleidet dadurch die Stärke des Stroms in den ersten Augenblicken eine kleine Veränderung, allein man gewinnt dafür den Vortheil, dafs die aus der Flüssigkeit hervortretenden Theile des Metalls vor dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit vollkommen geschützt sind. Ich versuchte anfangs, so wie Jacobi *) empfiehlt, den Kupferverlust des positiven Pols zu bestimmen. Dieses Verfahren ergab sich jedoch als unzuverlässig, weil die Oberfläche des positiven Pols sich stets mit Oxyd überzog, von welchem sie dann ohne Hülfe von Säuren nicht ganz befreit werden konnte. Da sich aus diesem Grunde eine genaue Uebereinstimmung der Gewichtsabnahme des positiven Pols mit der Gewichtszunahme des negativen

*) Petersb. Acad. Bull. IX, S. 336.

nicht erreichen liefs, so beschränkte ich mich auf eine möglichst genaue Messung der letzteren und verglich sie jedesmal mit der gleichzeitig durch denselben Strom aus einer Silberlösung ausgefällten Silbermenge. Das auf einer Platinplatte electrisch abgesetzte Kupfer wurde nach beendigtem Versuche mit ausgekochtem Wasser von anhängendem Kupfervitriol gereinigt, dann rasch unter die Luftpumpe gebracht und mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure vollkommen getrocknet. Es zeigte stets, wenigstens an der Oberfläche, einen Anflug von Oxydul, von welchem es durch Ausglühen im Wasserstoffstrom befreit werden mufste. In zwei Fällen betrug der Gewichtsverlust durch dieses Ausglühen nur 0,1 Milligramm, einmal stieg er aber auch bis zu 5 Milligramm. Das angewendete Wasserstoffgas war durch ein mit festem Aetzkali gefülltes Rohr geleitet und dadurch ausgetrocknet worden.

Um eine Oxydation des Kupfers während der Dauer des Zersetzungsprocesses möglichst zu verhüten, wurde die Kupferlösung zuvor luftfrei gemacht. Einige Zersetzungen wurden ganz unter der Luftpumpe ausgeführt. Auch wurde mehrmals während der Dauer des Versuchs ununterbrochen Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet. Die Oxydation ganz zu verhindern, gelang mir in keinem Falle. Selbst das im Wasserstoff ausgeglühte und dadurch rein metallische Kupfer überzog sich bald und sogar schon während des Abwiegens theilweise mit Oxydul. Diese Leichtigkeit, womit das electrisch niedergeschlagene Kupfer Sauerstoff aus der Luft aufsaugt, ist wohl die Ursache, warum immer etwas mehr Kupfer gefunden wurde, als dem Aequivalente des Silbers entspricht.

Die Resultate der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der vierten Spalte bezeichnen die den gefundenen Silbermengen wirklich entsprechenden Kupfergewichte. Sie lassen, wenn man die Schwierigkeit einer ganz genauen directen Bestimmung des

electrisch ausgeschiedenen Kupfers berücksichtigt, keinen Zweifel, dafs die Electrolyse des Kupfervitriols durch Ströme von geringer Stärke, derjenigen des neutralen salpetersauren Silbers chemisch proportional ist.

Dauer des Versuchs in Minuten	Silbermenge gefunden	Kupfermenge		Verhältnifs der Stromstärke
		gefunden	berechnet	
	Mllgrm.			
2669	107,4	33,9	31,44	1
1236	534,5	157,9	156,50	10,7
1397	683,85	200,6	200,20	12,1
1029	535,7	157,6	156,83	13,2
458	862,4	257,8	252,50	46,5.

Bei einem Versuche, da die Flüssigkeit freie Säure enthielt, wurde weniger Kupfer erhalten, als die Theorie verlangt, offenbar in Folge der gleichzeitigen Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und der freien Säure auf die Kupferplatte; denn als in dem folgenden Versuche (es ist der letzte in der Tabelle) Wasserstoff durch die Zersetzungszelle geleitet wurde, vermehrte sich sogleich das Verhältnifs der Kupfermenge.

Kaum dürfte es gelingen, das Gesetz der festen electrolytischen Wirkung bei allen electrisch zersetzbaren Verbindungen mit gleicher Bestimmtheit, wie in den vorliegenden Fällen, durch genaue Messungen nachzuweisen. Doch halte ich mich, gestützt auf die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche, zu dem Schlusse berechtigt: dafs überall, wo man Abweichungen von dem Gesetze beobachtet hat, dieselben durch locale, wenn auch vielleicht nicht immer ganz zu beseitigende Einflüsse veranlafst worden sind.

Ueber die Darstellung von kohlensaurem Amyloxyd; nach *J. A. Bruce* *).

Bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf trocknes oxalsaures Amyloxyd erwärmt sich die Flüssigkeit, eine braune Masse bildet sich um die Metallkugeln, und ein farbloses entzündbares Gas wird entwickelt. Andauernde Einwirkung tritt erst bei Erwärmung ein; bei der Destillation der Flüssigkeit bleibt ein brauner Rückstand, hauptsächlich aus kohlensaurem Alkali und Kohle bestehend, und ein blafsgelbes Destillat geht über. Bei der Rectification des letztern geht bei 130° hauptsächlich Amyl-Alkohol über; dann bleibt der Siedepunkt längere Zeit bei 225° constant, wo kohlensaures Amyloxyd übergeht; später bleibt der Siedepunkt kurze Zeit bei 260° constant, wo wahrscheinlich unzersetztes oxalsaures Amyloxyd übergeht; zuletzt bleibt ein zäher, etwas dunkel gefärbter, stark riechender Rückstand in der Retorte.

Das zwischen 223 und 226° Uebergangene giebt bei wiederholter Rectification eine bei 226° siedende Flüssigkeit, von 0,9065 spec. Gew. bei 15°,5, welche reines kohlensaures Amyloxyd ist.

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	65,68	65,12	C_{11}	65,34
Wasserstoff	11,30	11,31	H_{11}	10,89
Sauerstoff	—	—	O_3	23,77
				100,00.

*) Chemical Society Quarterly Journal V, 131.

Beiträge zur Kenntnifs der isomeren Säuren;

von *J. Gottlieb.*

II.

Ueber einige Untersalpetersäure haltende Derivate von Citraconanilin und Itaconanilid.

Die Versuche, welche ich im Folgenden zu beschreiben beabsichtige, wurden von mir in der Voraussetzung angestellt, dafs sie im Vereine mit einer Reihe anderer, später mitzutheilenden Untersuchungen über die Natur der beiden Brenzcitronensäuren nähere Aufschlüsse bieten dürften, als die aus dem bisher Bekannten hervorgegangenen. Die Frage, welche verschiedenen Gruppen etwa in den genannten isomeren Säuren sich zu einem so nahe übereinstimmenden Baue vereinigen, schien mir der Lösung näher gerückt, wenn die Kenntnifs der Einwirkung der gewöhnlicheren Reagentien, wie Chlor, Salpetersäure u. dgl., auf die beiden Substanzen unter möglichst gleichen Umständen gründlichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der verschiedenen Constitution dieser Körper darböte.

Wie ich bereits in einer früheren Abhandlung *) angedeutet, ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Citraconsäure nach ihrer Concentration verschieden, indem verdünnte Säure zur Bildung von Mesaconsäure, stärkere zur Entstehung einer grofsen Anzahl von Zersetzungsproducten Veranlassung giebt, unter denen die von Baup **) unlängst erwähnten, mit Eulyt- und Dyslyt-Substanz bezeichneten Körper ihrer Eigen-

---

*) Diese Annalen, LXXVII, 265.

**) Diese Annalen, LXXXI, 102.

schaften und Zusammensetzung wegen als die interessantesten hervorzuheben sind. Dagegen scheinen die durch Salpetersäure mit Itaconsäure erzeugten Verbindungen von den gewöhnlichen Producten stickstofffreier organischer Säuren, wie Weinsäure und ähnliche, nicht abzuweichen. Die geregelte einfache Wirkung, welche ein Gemenge von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure auf so viele organische Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ausübt, liefs es rathsam erscheinen, einem genaueren Studium der Zersetzungsproducte der Brenzcitronensäuren durch erwärmtes Salpetersäurehydrat jenes der Einwirkung des erwähnten Gemisches voranzuschicken.

Dazu erwiesen sich vor Allem einige der früher von mir beschriebenen Anilide tauglich, weil sie sich unverändert in Schwefelsäurehydrat lösen und somit viele Erscheinungen secundärer Zersetzungsweisen ausschliefsen, deren Auftreten bei Anwendung der Säurehydrate mit Recht zu fürchten gewesen wäre. Ich wählte zunächst Citraconanil und Itaconanilid, beide leicht krystallisirbare Substanzen, die ohne Schwierigkeit in gröfserer Menge dargestellt werden können. Der Erfolg meiner Versuche entsprach insofern nicht den gehegten Erwartungen, als die gewonnenen Producte die Kenntnifs der Brenzcitronensäuren nur im beschränkten Mafse zu fördern im Stande sind, indem, bei Citraconanil wenigstens, die nitrirende Wirkung der Salpetersäure sich auf das Anilin beschränkt und die Citraconsäure unverändert bleibt. Weil die so hervorgebrachten Substanzen jedoch an sich einiges Interesse darbieten und die Kenntnifs der fraglichen Säuren doch in Etwas erweitern, so lasse ich hier die Beschreibung meiner diesfälligen Versuche folgen, die Schilderung der Einwirkung erwärmter Salpetersäure einer späteren Mittheilung vorbehaltend. Da hier eine gröfsere Anzahl von Untersalpetersäure haltenden Substanzen zu untersuchen war, sah ich mich bemüssigt, eine Methode der Stickstoffbestimmung aufzusuchen, deren Resultat

bei hinreichender Genauigkeit ohne großen Zeitaufwand und mit Sicherheit zu erlangen wäre. Wie bereits in einer früheren Notiz *) mitgetheilt worden, glaube ich eine solche in einer Modification des Bunsen'schen und Marchand-Delbrück'schen Verfahrens gefunden zu haben, und will die nähere Beschreibung derselben jener der oben erwähnten Versuche vorausschicken.

Methode der Stickstoffbestimmung.

Sie unterscheidet sich von der Bunsen'schen eigentlich nur hinsichtlich der Ausführung. Eine etwa 0,7 Meter lange Verbrennungsröhre wird an einem Ende in eine engere, beiläufig 0,1 M. lange Spitze ausgezogen. Um das Hineinfallen von Kupferoxyd und der Mischung zu hindern, schiebt man einen aus geglühten Kupferspänen oder besser derlei feinem Kupferdraht geformten Pfropf bis an das Ende des weiteren Theiles und stöfst ihn dort ziemlich fest. Hierauf bringt man eine 0,06 M. lange Schichte von ausgeglühtem Kupferoxyd in die Röhre, und läfst die innige Mischung von Substanz (etwa 100 bis 120 Mllgrm.) mit Kupferoxyd in einer Lage von beiläufig 0,2 M. Länge folgen. Ein zweiter Pfropf trennt das Gemenge von dem nun folgenden, etwa 0,1 M. hoch aufgeschüttetem Kupferoxyd, dann kömmt metallisches Kupfer, ein dritter Pfropf und endlich eine 0,1 M. lange Schichte von gröblich gepulvertem Chlorcalcium in die Röhre, welche endlich passend ausgezogen und vorläufig zugeschmolzen wird.

Bei Beginn der Operation legt man die Röhre so in einen Verbrennungsofen, dafs das hintere ausgezogene Ende hinreichend weit aus demselben rage, um das spätere Abschmelzen leicht bewerkstelligen zu können. Auch mufs, wie natürlich, der das Chlorcalcium enthaltende Theil der Röhre vorne aus

*) Diese Annalen, LXXVIII, 242.

dem Ofen herausreichen. Nachdem die Röhre an beiden Enden geöffnet ist, verbindet man das hintere mit einer Gasentwicklungsflasche, aus welcher Wasserstoff durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Kugelapparat und von da in die Röhre gelangt. An dem vorderen Ende wird ein knieförmig gebogenes, 0,8 M. langes Gasleitungsrohr mittelst Cautschouk befestigt und in eine kleine Quecksilberwanne eingesenkt.

So vorgerichtet läfst man durch den Apparat 3 Stunden lang einen ruhigen Strom von Wasserstoff streichen, wonach das hintere Ende abgeschmolzen und die vordere Schichte Kupferoxyd durch einige herumgelegte Kohlen so weit erhitzt wird, dafs die Verbrennung des Wasserstoffs vor sich geht, wobei das Chlorcalcium das gebildete Wasser absorbirt und der ganze Apparat binnen Kurzem völlig luftleer gemacht wird, was an der Höhe der im Gasleitungsrohre aufgestiegenen Quecksilbersäule leicht zu controliren ist. Hierauf umgiebt man zunächst das Kupfer mit glühenden Kohlen und schreitet hierauf zur Verbrennung in der gewöhnlichen Weise mit der Vorsicht, diese recht ruhig zu führen.

Man erhält so bei der erwähnten Menge Substanz etwa 100 CC. Gas. Dadurch wird die aus einer ungleichförmigen Verbrennung möglicherweise hervorgehende Verschiedenheit der Zusammensetzung des Gemenges in der Glocke und in der Röhre bis auf das Unmerkliche herabgestimmt und eine Fehlerquelle vermieden, der man bei Anwendung von bedeutend geringeren Mengen Substanz, wie dies Marchand empfohlen, kaum entgehen dürfte. Das in der Röhre befindliche Chlorcalcium, wenn es auch die Gase nicht immer vollständig austrocknet, vermindert wenigstens die Bildung von Wassertröpfchen und den durch Absorption von Kohlensäure bedingten Verlust an letzterem. Es ist daher rathsam, vor der Messung die Gase mittelst einer Chorcalciumkugel zu trocknen.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Kohlensäure zum Stickstoff führe ich mit 30 bis 40 CC. des erhaltenen Gemenges in der gewöhnlichen Weise unter Anwendung der bekannten Vorsichten aus. Der Rest kann zu einer Wiederholung der Analyse, zum Theil auch dazu dienen, das Gas auf einen etwaigen Stickoxydgehalt zu prüfen. Von letzterem habe ich bei richtiger Leitung der Operation nie eine Spur wahrnehmen können; auch ist mir bei allen einschlägigen Versuchen niemals durch Aufblasen oder Eindrücken der Verbrennungsröhre (aus böhmischem, schwer schmelzbarem Glase) ein Unfall begegnet, obwohl ich keinerlei besondere Vorsicht anwandte, um eine solche Störung zu vermeiden.

Die Sicherheit und Bequemlichkeit, womit das ganze Verfahren durchgeführt werden kann, empfehlen es für die meisten Fälle, wo es sich um die Bestimmung des Stickstoffs in nitrirten Substanzen handelt, um so mehr, als die Genauigkeit des Resultates nicht hinter jener steht, welche die übrigen Verfahrungsweisen bieten. Ich kann es füglich unterlassen, für letztere Behauptung gleich hier Belege beizubringen, da die weiter unten angeführten, nach der obigen Methode gemachten Stickstoffbestimmungen hinreichende Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihres Erfolges darbieten, denn die beschriebenen Substanzen lassen wegen ihrer Entstehung und des deutlichen Zusammenhanges, welchen sie untereinander zeigen, über ihre Zusammensetzung so wenig Zweifel aufkommen, dafs man die Leistung des Verfahrens an ihnen mit derselben Zuverlässigkeit erproben kann, wie an Körpern, deren Stickstoffgehalt durch vielfältige Analysen und Reactionen festgestellt ist.

Citracondinitranil.

Um mittelst eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäurehydrat eine einfache und ruhige Zersetzung des Citraconanils zu bewerkstelligen, ist es nothwendig, durch äufsere

Abkühlung die Temperaturerhöhung zu mäfsigen und herabzustimmen, welche schon eintritt, wenn man auch nur wenig der genannten Substanz in einen grofsen Ueberschufs des Säuregemisches einträgt. Jede kleine Portion Citraconanil bringt an der Berührungsstelle eine dunkle Färbung hervor, die nach dem Umrühren verschwindet. Das Anil löst sich dabei rasch und vollständig auf. Hat man so allmälig etwa 1 Grm. Citraconanil in beiläufig 100 Grm. Säure gebracht, so ist es nöthig, wieder eine vollständige Abkühlung des Gemenges abzuwarten, bevor man mit dem Eintauchen fortfährt, weil sonst leicht die Salpetersäure eine zweite sehr stürmische Zersetzung veranlafst, welche unter heftiger Gasentwicklung und Bildung von harzartigen braunen Substanzen einen völligen Verlust des angewendeten Citraconanils herbeiführt.

Deshalb ist es auch nicht rathsam, mit gröfseren Massen auf einmal zu operiren, oder einer Lösung von Citraconanil in Schwefelsäure in kleinen Portionen Salpetersäure zuzusetzen. In beiden Fällen tritt leicht Zerlegung ein, und wenn diese auch nicht immer die erwähnte Heftigkeit erreicht, so giebt die Erwärmung doch zur reichlicheren Bildung eines rothbraunen harzartigen Stoffes Veranlassung, welcher dem entstandenen Citracondinitranil sehr hartnäckig anhängt und dessen Reindarstellung in hohem Grade erschwert. Will man gröfsere Quantitäten von Citracondinitranil bereiten, so ist es am besten, das Säuregemenge in mehrere kleine Bechergläser zu vertheilen, diese mit Eis zu umgeben und, sobald das Eintragen des Citraconanils vollendet ist, die Säure in einem dünnen Strahle unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser fliefsen zu lassen. Letztere Vorsicht ist nothwendig, weil die beim Mischen der Säuren mit Wasser sich entwickelnde Wärme an der Berührungsstelle augenblicklich die Entstehung kleiner Quantitäten des erwähnten rothen Körpers hervorruft, die sich

durch unpassendes Mengen mit Wasser nahmhaft steigern können.

Das Citracondinitranil wird durch das Wasser als eine anfangs weiche, blafs schwefelgelb gefärbte, harzige Masse ausgeschieden, die sich theils an die Wände des Gefäfses festlegt, theils gröfsere blasige Klumpen bildet, die in kurzer Zeit erstarren. Die Einwirkung der Salpetersäure geht sehr rasch vor sich, und man hat eine Verunreinigung des Productes mit noch unverändertem Citraconanil nicht zu fürchten, wenn man die Ausscheidung mit Wasser unmittelbar nach dem Eintragen der letzten Portionen Citraconanil vornimmt.

Die erstarrte Masse wird mit Wasser gewaschen, wobei sie gewöhnlich durch die Wirkung der in den Blasenräumen eingeschlossenen Salpetersäure eine orangegelbe Farbe annimmt, wie überhaupt die Entstehung rothgelber Nebenproducte bei Anwendung aller Vorsicht nicht vollständig vermieden werden kann.

Das rohe Product löst man sodann in kochendem Weingeist, aus welchem es sich beim Erkalten in feinen gelben Nadeln abscheidet, während aus der Mutterlauge zuerst noch wenig unreine Substanz, später ein braunrother zäher Körper erhalten werden. Durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren läfst sich das Citracondinitranil völlig reinigen. Es bildet dann farblose, concentrisch vereinigte feine Nadeln, die in Weingeist besonders beim Erwärmen leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind. Durch Erhitzen erleidet das Citracondinitranil Schmelzung und wird unter schwacher Explosion zersetzt. Säuren scheinen es nicht zu verändern, kohlensaure Alkalien scheiden dagegen unter Bildung von citraconsauren Salzen Dinitranilin ab. Im Citracondinitranil finden sich zwei Aequivalente Wasserstoff des Citraconanils durch zwei Aequivalente Untersalpetersäure ersetzt.

0,2535 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4422 Grm. Kohlensäure und 0,058 Grm. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden in 36,18 CC. des Gasgemenges 4,32 CC. Stickstoff gefunden. Die Kohlensäure verhielt sich demnach zum Stickstoff wie 31,86 : 4,32 = 22 : 2,98.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{22}H_7O_{12}N_3$, wie folgende Vergleichung ergiebt.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
C_{22}	132	47,65	47,57
H_7	7	2,53	2,54
O_{12}	96	34,66	34,84
N_3	42	15,16	15,05
Citracondinitranil :	277	100,00	100,00.

Die bereits oben erwähnte Zersetzung des Citracondinitranils durch kohlensaures Alkali beweist, dafs die nitrirende Wirkung der Salpetersäure sich hier auf das Phenyl des Anilins beschränkte, der Typus des Citraconanils in der Untersalpetersäure haltenden Verbindung unverändert erscheint und derselben die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_5\,H_2O_2 \\ C_5\,H_2O_2 \\ C_{12}\,\begin{matrix} H_3 \\ 2NO_4 \end{matrix} \end{matrix}\right\} N$$

zukömmt.

Einwirkung der kohlensauren Alkalien auf das Citracondinitranil.

Diese folgt ganz dem durch das Verhalten des Citraconanils gegen Basen vorgezeichneten Schema, und läfst sich am bequemsten bei Behandlung des Dinitranils mit kohlensaurem Natron beobachten. Eine siedende verdünnte Lösung dieses Salzes, in welche man Citracondinitranil eingetragen hat, färbt

sich dunkelgelb, während Kohlensäure entweicht. Die lockeren leichten Krystalle des Anils werden theils gelöst, theils in ein schweres gelbes krystallinisches Pulver umgewandelt. Dieselbe Substanz scheidet sich nach vollendeter Einwirkung auch aus der Flüssigkeit in deutlicheren Krystallen ab. Sie ist Dinitranilin, während, falls man das Kochen nicht lange fortsetzt und so die völlige Umsetzung des Anils in Citraconsäure und Dinitranilin veranlafst, sich in der Mutterlauge neben citraconsaurem Natron auch citracondinitranilsaures Salz vorfindet.

Für Citracondinitranilsäure glaube ich wenigstens jene Substanz halten zu dürfen, welche sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit aus derselben auf Zusatz von Salzsäure als ein gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet, der bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist breite, fast farblose Nadeln liefert, denen aber immer ein dunkelgelber Körper anhängt, der sich schwierig davon trennen läfst, um so mehr, als die Säure, gleich der Citraconanilsäure, leicht zerleglich ist.

Ein durch Fällen aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestelltes Silbersalz erschien als ein blafsgelber, in Schüppchen krystallisirter Niederschlag.

0,242 Grm. des im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliefsen 0,0668 Silber, was 27,60 pC. entspricht.

Die Formel des citracondinitranilsauren Silberoxyds :

$$C_{22}H_{9}O_{14}N_{3}Ag \text{ verlangt } 26{,}86 \text{ pC.}$$

Das in der oben erwähnten Weise dargestellte Dinitranilin mufs mehrmals aus kochendem Weingeist, in welchem es sich ziemlich leicht löst, umkrystallisirt werden. Beim Erkalten scheidet es sich daraus in kleinen und unregelmäfsigen blättrigen Krystallen ab, welche eine eigenthümliche grüngelbe Farbe und ziemlichen Glanz besitzen. Aus einer Lösung in einem Gemenge von Aether und Weingeist erhält man bei

langsamem Verdampfen das Dinitranilin in gröfseren, deutlichen, tafelförmigen Krystallen, deren schmale Seitenflächen einen bläulichen Schimmer zeigen. Das Dinitranilin ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem aber ziemlich leicht löslich. Es erscheint geruchlos und völlig indifferent, so dafs die Substituirung zweier Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure die basischen Eigenschaften des Anilins ganz aufgehoben hat. Dieser Umstand ist in so ferne bemerkenswerth, als das Citraconanil, aus der Zerlegung des basischen Anilins mit Citraconsäure hervorgegangen, auch nach erfolgter Ueberführung in das Dinitranil die ursprüngliche Anordnung beibehält, während doch der Character des Anilinrestes durch die Nitrirung ganz verändert ist und, sobald die Abscheidung des Dinitranilins einmal stattgefunden, die Einwirkung der Citraconsäure eine Rückbildung des nitrirten Anilins nicht mehr herbeizuführen vermag. Das Dinitranilin schmilzt bei 185°, wobei es zugleich zu sublimiren beginnt und gelbe Dämpfe ausstöfst, die sich an den Glaswänden als ein hellgelber Anflug condensiren. Die geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten zu einer dichten, krystallinischen, dunkelgelben Masse. Rasch in einer Glasröhre erhitzt, treten Schwärzung und ein leichtes Verpuffen ein. Die Zusammensetzung des Dinitranilins ergiebt sich aus folgenden Daten.

0,367 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,5285 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden in 36,70 CC. Gas 7,42 CC. Stickstoff gefunden. Das Verhältnifs der Kohlensäure zu Stickstoff war demnach wie 29,28 : 7,42 = 12 : 3,04.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{12}H_5O_8N_3$$

denn : .

			Theorie	Versuch
	C_{12}	72	39,34	39,28
	H_5	5	2,74	2,80
	O_8	64	34,97	34,64
	N_3	42	22,95	23,28
Dinitranilin	1	183	100,00	100,00.

Die Unfähigkeit des Dinitranilins, Verbindungen einzugehen, gestattet nicht, sein Aequivalent durch einen directen Versuch festzustellen, doch bieten seine Entstehungsweise, so wie noch mehr die unten anzuführenden Zersetzungsproducte desselben hinreichende Anhaltspunkte, um mit Bestimmtheit aussprechen zu können, dafs es Anilin sey, in dessen Phenyl zwei Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt worden sind, der Verbindung somit die Formel:

$$\left. C_{12} \begin{array}{l} H \\ H \\ H_3 \\ 2\,NO_4 \end{array} \right\} N$$

zukomme.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Dinitranilin.

Wird Dinitranilin mit einem grofsen Ueberschusse von Schwefelammoniumlösung durch etwa zwei Stunden gekocht, so erleidet es eine vollständige Zerlegung, die sich gleich anfangs durch eine dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit kund giebt. Die Krystalle des Dinitranilins verschwinden und werden bald von einem Gewebe feiner glänzender dunkelrother Nadeln ersetzt, die sich vermehren und von denen sich nach vollendeter Einwirkung beim Erkalten noch bedeutende Mengen abscheiden.

Diese Krystalle sind eine Base, deren Reindarstellung am besten gelingt, wenn man daraus in der unten zu beschreibenden Weise das oxal- oder chlorwasserstoffsaure Salz darstellt, dieses mehrmals umkrystallisirt, die Base endlich aus der heifsen Lösung des Salzes mit Ammoniak ausfällt und dann zwei- bis dreimal aus heifsem Weingeist krystallisiren läfst.

So gereinigt würde die Substanz der Analyse unterworfen, nachdem sie durch längere Zeit über Schwefelsäure gestanden.

0,3097 Grm. gaben 0,532 Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

Das Gasgemenge hinterliefs bei der Stickstoffbestimmung auf 23,75 CC. 4,80 CC. Stickstoff, also $CO_2 : N = 18,95 : 4,80 = 12 : 3,03$. Daraus läfst sich die Formel $C_{12}H_7O_4N_3$ ableiten, wie aus der Vergleichung der gefundenen und berechneten Zahlen hervorgeht.

In 100 Theilen :

		Theorie	Versuch
C_{12}	72	47,06	46,86
H_7	7	4,57	4,55
O_4	32	20,92	20,90
N_3	42	27,45	27,69
	153	100,00	100,00.

Aus dem Verhalten und der Entstehung der Base geht hervor, dafs sie, dem Ammoniaktypus nachgebildet, Anilin vorstellt, dessen nitrirtes Phenyl durch Schwefelammonium die bekannte Veränderung erlitten hat, so dafs als rationelle Formel der Base

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}{H_5 \atop NO_4}N \end{matrix}\right\} N$$

zu bezeichnen ist.

Ich schlage für diese Base vorläufig den Namen Azophenylamin vor, in welchem die eingetretene Veränderung des Phenyls im Anilin (Phenylamin) sich angedeutet findet, ohne für das noch unbekannte Derivat des Phenyls : $C_{12}{H_5 \atop NO_4}N$ einen vorzeitigen theoretischen Ausdruck zu bieten.

Das Azophenylamin krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung in feinen langen, zu Gruppen vereinigten Nadeln,

welche in der Flüssigkeit dunkelroth, trocken lichtroth erscheinen und deren breitere Flächen einen goldgelben Schimmer zeigen. Aus gesättigteren Lösungen seiner Salze mit Ammoniak gefällt bildet das Azophenylamin ein ziegelrothes mattes Pulver; verdünnte Lösungen scheiden unter diesen Umständen rothgelbe glänzende Schüppchen ab. Auch in Wasser und Aether löst sich das Azophenylamin ziemlich leicht. Aus ersterem krystallisirt es in deutlicheren Nadeln, bei denen man an einigen Flächen auch einen blauen Reflex wahrnimmt. Alle concentrirteren Lösungen sind dunkelroth gefärbt. In höherer Temperatur schmilzt das Azophenylamin und verflüchtigt sich, wie es scheint, gröfstentheils unverändert, an den Gefäfswänden einen feinen wolligen Krystallanflug bildend. Rasches Erhitzen bewirkt schwache Verpuffung, unter Rücklassung einer kohligen Masse. Das Azophenylamin ist eine schwache Base, deren Salze ohne Ausnahme durch Wasser in freie Säure, die eine entsprechende Menge Salz löst, und Base, oder vielleicht eine basische Verbindung zerlegt werden. Weingeist hat eine ähnliche Wirkung. Es ist demnach bei Darstellung seiner Salze nothwendig, die Lösung derselben mit einem Ueberschusse von Säure zu versehen, wodurch man die erwähnte Zersetzung vermeiden und die Herstellung von reinen, meist gut krystallisirenden Verbindungen ermöglichen kann.

Chlorwasserstoffsaures Azophenylamin.

Dieses Salz gehört zu den schönsten, welche sich mit Azophenilamin hervorbringen lassen. Zu seiner Darstellung läfst sich das rohe Azophenylamin benutzen. Wird dieses mit einem Ueberschusse von verdünnter Salzsäure gekocht, so löst es sich bis auf etwas anhängenden Schwefel und einen dunkel schmutziggrünen krystallinischen Körper, der, von einem Nebenprocesse herrührend, bei der Reinigung der Base anfangs immer auftritt, zum Theil auch in Lösung geht

und aus der abfiltrirten Flüssigkeit sich früher als die Salze abscheidet. Eine geringe Menge desselben bleibt dem Salze beigemengt und färbt es dunkelbraun. Es ist deshalb nöthig, das chlorwasserstoffsaure Azophenilamin wiederholt in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen zu lösen und die Flüssigkeit von dem erwähnten Rückstande abzufiltriren.

Die äufseren Eigenschaften der Verbindung sind nach den Umständen, unter welchen sie auskrystallisirte, etwas verschieden. Aus sehr concentrirten heifsen, viel freie Säure haltenden Lösungen scheiden sich feine Nadeln von gelbbrauner Farbe ab. Verdünntere Lösungen lassen deutlichere, dunkler gefärbte Krystalle beim Erkalten fallen; am schönsten erscheint jedoch das Salz, wenn es aus verdünnter saurer Flüssigkeit durch langsames Verdunsten erhalten wurde, wo es 4 bis 5 MM. lange, schiefe, oft zu grofsen Drusen vereinigte Prismen bildet. Diese sind bei durchgehendem Lichte hell-braungrün. Einige Flächen derselben spiegeln mit einem eigenthümlichen Blau. Bei schwächerem zerstreutem Licht sind sie dunkelbraun, und wenn man durch eine stärkere Schichte die Krystallmasse sieht, so zeigt diese ein lebhaftes, an Ferridcyankalium erinnerndes Roth. Die sauren Lösungen des Salzes sind braungrün gefärbt. Die Krystalle enthalten Wasser, welches bei 100° und im Vacuo fortgeht. Im ersteren Falle bemerkt man, dafs auch Salzsäure entweicht und freie Base die Substanz röthet. Längeres Stehen über Schwefelsäure beseitigt blofs das Wasser, und das gepulverte Salz wird lichtbraun und glanzlos. So getrocknet wurde die Verbindung der Analyse unterworfen.

0,3405 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4717 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

Ferner lieferten bei der Chlorbestimmung 0,5725 Grm. Substanz 0,4445 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen der Formel : $C_{12}H_{7}O_{4}N_{3}$, ClH, wie aus nachstehender Vergleichung hervorgeht :

In 100 Theilen :

			berechnet	gefunden
	C_{12}	72,00	38,00	37,78
	H_8	8,00	4,22	4,24
	O_4	32,00	16,89	—
	N_3	42,00	22,16	—
	Cl	35,46	18,73	19,17
Salzsaures Azophenylamin	1	189,46	100,00.	

Der Krystallwassergehalt des Salzes ergab sich aus einer Chlorbestimmung, zu welcher lufttrockene Substanz diente. 0,2798 Grm. derselben lieferten 0,1933 Grm. Chlorsilber, was 17,08 pC. Chlor entspricht. Die Formel $C_{12}H_8O_4N_3Cl + 2$ aq. verlangt 17,09 pC. Chlor.

Oxalsaures Azophenylamin.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes kommen mit denen der chlorwasserstoffsauren Verbindung nahe überein, und wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, so wie der grofsen Neigung zu krystallisiren, eignet es sich zur Reinigung der rohen Base noch besser, als das letztere Salz. Die mit einem Ueberschusse von Oxalsäure hergestellte heifse Lösung ist braungrün und läfst bei bedeutenderer Concentration feine gelbe Nadeln des reinen Salzes fallen. Aus verdünnteren Lösungen erhält man lange braungelbe Prismen, die aber selbst bei namhafter Gröfse nie deutlich gebildet erscheinen, im Uebrigen jedoch viele Aehnlichkeit mit dem chlorwasserstoffsauren Salze zeigen und namentlich den blauen Reflex gewisser Flächen in ausgezeichnetem Grade besitzen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser. Sie wurde behufs der Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

0,3843 Grm. gaben 0,525 Grm. Kohlensäure und 0,1265 Grm. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden in 39,1 CC. des Gasgemenges 6,9 CC. Stickstoff gefunden, demnach CO_2 : N = 32,2 : 6,9 = 14 : 3.

Daraus entwickelt sich die Formel : $C_{12}H_7O_4N_3$, C_2O_4H.

In 100 Theilen :

			Theorie	Versuch
C_{14}		84	42,43	42,83
H_8		8	4,04	4,20
O_8		64	32,32	31,56
N_3		42	21,21	21,41
Oxalsaures Azophenylamin	1	198	100,00	100,00.

Salpetersaures Azophenylamin.

Verdünnte Salpetersäure löst beim Erwärmen die Base wohl auf, allein bei aller Vorsicht läfst sich kein reines Salz aus der Flüssigkeit erhalten; sie färbt sich dunkelbraun, es entsteht allmälig ein flockiger mifsfarbiger Absatz und es scheint eine vollständige Zersetzung der Base durch die Salpetersäure einzutreten, obwohl keine Gasentwicklung zu bemerken ist. Wird dagegen reines Azophenylamin mit Wasser angefeuchtet und dann verdünnte Salpetersäure dazu gerührt, so verwandelt sich die Base augenblicklich in einen Brei glänzender, grün, gelb und bläulich schillernder Blättchen des salpetersauren Salzes. Dieses läfst sich zwischen Fliefspapier leicht von anhängender Mutterlauge und Säure befreien. Ich habe es durch zehn Monate über Schwefelsäure aufbewahrt, ohne dafs es seinen schillernden Glanz verloren hätte, woraus sich auf die Abwesenheit von Krystallwasser schliefsen läfst, denn das Salz erwies sich bei der dann vorgenommenen Analyse als wasserfrei.

0,3697 Grm. gaben 0,458 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmung ergab auf 27,73 CC. Kohlensäure 9,17 CC. Stickstoff, also ein Verhältnifs beider wie 12 : 3,96.

Hieraus läfst sich die Formel $C_{12}H_7O_4N_3$, NO_6H ableiten, denn in 100 Theilen :

		Theorie	Versuch
C_{12}	72	33,33	33,78
H_8	8	3,70	3,87
O_{10}	80	37,04	36,28
N_4	56	25,93	26,07
Salpetersaures Azophenylamin	216	100,00	100,00.

Schwefelsaures Azophenylamin.

Man erhält es leicht durch Auflösen der Base in verdünnter erwärmter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in grofsen fettglänzenden gelblichen Schuppen ab. Durch langsames Verdunsten der Lösung habe ich es auch in grofsen gelben Drusen erhalten. Das Salz ist wasserfrei.

0,1853 Grm. desselben gaben 0,110 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_{12}H_8O_7N_3S$ verlangt 8,24 pC. Schwefel, gefunden wurden nach Obigem 8,20 pC.

Es schien mir interessant, zu erfahren, ob die Aehnlichkeit des Azophenylamins mit Ammoniak sich auch auf die Bildung von Alaun erstrecke. Eine verdünnte Lösung von reiner schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Azophenylamin und etwas freier Schwefelsäure erwärmt, setzte beim Erkalten nichts, nach langem Stehen aber nur Krystalle der beiden unverbundenen Salze deutlich geschieden ab.

Cyanwasserstoffsaures Azophenylamin-Platincyanür.

Es ist unmöglich, das Aequivalent der Base durch das gewöhnlich zu solchem Zwecke verwendete Platindoppelsalz zu controliren. Mischt man neutrales Platinchlorid mit angesäuertem salzsaurem Azophenylamin, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und es findet allmälig unter Bildung eines schwarzen Niederschlages Reduction des Platinsalzes statt, welche ich bei Anwendung verschiedener Modificationen des Verfahrens wohl zu verzögern, nie aber zu verhindern im Stande war.

Dagegen vereinigt sich das Platincyanür mit dem cyanwasserstoffsauren Salze zu einer sehr beständigen, schön krystallisirenden Doppelverbindung. Ich wählte zu ihrer Darstellung vollkommen ausgebildete Krystalle des Magnesiumplatincyanürs Quadrat's. Wird die wässerige Lösung dieses Salzes zum Sieden erwärmt und dann krystallisirtes chlorwasserstoffsaures Azophenylamin hinzugebracht, so löst sich dieses unter Bildung eines kleinen dunkelgefärbten Rückstandes auf, und aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten allmälig ein Gemenge des neuen Doppelsalzes und freier Base aus. Um daher ersteres rein darzustellen, muſs man der Flüssigkeit etwas verdünnte Salzsäure zusetzen, welche das Azophenylamin in Lösung erhält. Dieses tritt unverbunden in Folge einer secundären Zersetzung der Platinverbindung auf, da auch diese, wie die einfachen Salze, durch Wasser, wenn auch nicht so durchgreifend, zersetzt wird, indem sich freie Base und Platincyanwasserstoffsäure bilden. Es ist deſshalb auch unmöglich, das Doppelsalz ohne groſsen Verlust aus Wasser umzukrystallisiren. Doch erscheint dies auch nicht nöthig, da die in erwähnter Weise erhaltenen Krystalle zwischen Flieſspapier von der Mutterlauge befreit sich als vollkommen rein erwiesen. Sie stellen lange, breite, lamellenartige Prismen

von lichtbraungelber Farbe und lebhaftem Glanze dar, und enthalten Krystallwasser, welches sich erst bei 112° vollständig austreiben läfst, bei welcher Temperatur die Substanz weiter keine Veränderung erleidet, bis auf die Farbe, welche einen etwas dunkleren Ton annimmt.

Die Analyse der entwässerten Substanz führte zu der Formel :

$$C_{12}H_7O_4N_3,\ C_2NH + Pt,\ C_2N.$$

0,366 Grm. gaben 0,426 Grm. Kohlensäure und 0,091 Grm. Wasser.

0,3655 Grm. hinterliefsen 0,118 Grm. Platin.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden ferner auf 29,72 CC. Kohlensäure 9,28 CC. Stickstoff in 39 CC. des Gasgemenges gefunden, woraus sich das Verhältnifs der Kohlensäure zu Stickstoff wie 16 : 4,996 herausstellt.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen folgende Vergleichung mit den berechneten Werthen.

In 100 Theilen :

			Theorie	Versuch
	C_{16}	96,00	31,53	31,74
	H_8	8,00	2,63	2,76
	O_4	32,00	10,50	10,10
	N_5	70,00	22,98	23,12
	Pt	98,56	32,36	32,28
Cyanwasserstoffsaures Azophenylamin-Platincyanür		304,56	100,00	100,00.

Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterliefsen 0,3897 Grm. der Verbindung 0,1175 Grm. Platin. Dies entspricht 30,15 pC. Platin. Die Formel 2 $(C_{12}H_7O_4N_3,\ C_2NH + Pt,\ C_2N) + 5$ aq. verlangt deren 30,13.

Ferner wurde die bei 100° getrocknete Substanz auf ihren Platingehalt untersucht.

0,3698 Grm. gaben 0,116 Grm. Platin = 31,36 pC.
$C_{12}H_7O_4N_2$, C_2NH + Pt, C_2N + aq. verlangt 31,43 pC.

Citraconazophenylimid.

Obwohl aus den oben mitgetheilten Thatsachen die Constitution des Azophenylamins und seine Stellung in der Reihe der Aminbasen mit ziemlicher Zuverlässigkeit erschlossen werden kann, schien es mir doch wünschenswerth, noch weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme aufzufinden. Die verlangte Bestätigung schien mir das Verhalten des Azophenylamins zu zweibasischen Säuren darzubieten, welche damit Imide und Aminsäuren hervorbringen müssen, falls die oben aufgestellte Formel richtig ist, und somit zwei Aequivalente Wasserstoff zurückgeblieben sind, welche sich durch Säurereste ersetzen lassen.

Die Schwierigkeit, gröfsere Quantitäten der Base herzustellen, verhinderte mich, dieses Studium auf mehr als zwei Säuren auszudehnen, deren Verhalten zu Azophenylamin jedoch die Richtigkeit der gegebenen Formel hinreichend nachweist.

Citraconsäure zerlegt sich mit Azophenylamin fast eben so leicht, wie mit Anilin. Löst man die Base in einem Ueberschusse der wässerigen Säure und dampft im Wasserbade ein, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, welche in Wasser sehr schwer löslich und durch Behandeln damit leicht von der anhängenden Säure zu befreien ist. Verdünntes Ammoniak nimmt dann eine geringe Menge einer zweiten Säure weg, welche sich auf Zusatz von Salzsäure aus der Lösung in langen feinen Nadeln abscheidet, und ohne Zweifel als Citraconazophenylaminsäure zu bezeichnen ist. Der Rückstand in heifsem Weingeist gelöst bildet beim Erkalten feine, lockere, schwefelgelbe, nadelförmige Krystalle, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist reines Citraconazophenylimid sind. Aether und Weingeist lösen es ziemlich

leicht. In höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt rasch, unter Entwicklung saurer Dämpfe und Rücklassung einer kohligen Masse. Alkalien zerlegen das Imid langsam, und ich konnte bei Proben, welche im Kleinen angestellt wurden, die Bildung der oben erwähnten Aminsäuren nicht deutlich wahrnehmen. Ammoniak löst es beim Kochen, und nach dem Erkalten scheiden sich erst auf Zusatz von Säuren Krystalle ab, die jedoch wieder das Imid zu seyn scheinen und in der Kälte in Ammoniakflüssigkeit nicht mehr verschwinden. Es erinnert dieses Verhalten an das Citraconanil und die Citraconanilsäure. Die gewöhnlichen Reagentien brachten in der ammoniakalischen Lösung keine Niederschläge hervor. Die Substanz wurde behufs der Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0,271 Grm. gaben 0,5305 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser. Ferner finden sich bei der Stickstoffbestimmung in 33,75 CC. Gas auf 29,71 CC. Kohlensäure 4,04 CC. Stickstoff, somit im Verhältnifs von 22 : 2,99.

II. 0,3095 Grm. gaben 0,6085 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs die untersuchte Substanz das Azophenylimid der Citraconsäure sey und ihr die Formel :

$$\left.\begin{array}{l} C_5\,H_2O_2 \\ C_5\,H_2O_2 \\ C_{12}\begin{array}{c}H_5\\NO_4\end{array} N \end{array}\right\} N$$

zukomme, wie auch nachstehende Vergleichung beweist :

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{22}	132	53,44	53,39	53,57
H_9	9	3,64	3,81	3,66
O_8	64	25,92	25,86	—
N_3	42	17,00	16,94	—
Citracon-azophenylimid	247	100,00	100,00.	

Oxalazophenylimid.

Wird Azophenylamin in einem Ueberschusse von wässeriger Oxalsäure gelöst, dann im Wasserbade eingedampft, so färbt sich der Rückstand braungrün, und ist, sobald man ihn längere Zeit einer Temperatur von 100° aussetzt, beinahe vollständig in Oxalazophenylimid umgewandelt. Dabei geht aber ein secundärer Zersetzungsprocefs vor sich, welcher die Bildung kleiner Mengen einer braunen Substanz veranlafst, die dem Hauptproducte hartnäckig anhängt und nur durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle unter grofsem Verluste sich entfernen läfst.

Die so gereinigte Substanz scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in kleinen, blafsgelben, glänzenden, körnigen Krystallen aus. Sie ist Oxalazophenylaminsäure, welche schon bei 100° unter Abgabe von Wasser vollständig in das Imid übergeht. Leider kann ich diese Angabe durch keine directen Zahlenresultate begründen, da ich meinen ganzen Vorrath dieser schwer rein darzustellenden Substanz behufs der Analyse bereits bei 100° zu trocknen begonnen hatte, als ich den bedeutenden Gewichtsverlust wahrnahm, welcher dabei eintrat. Doch deuten aufser diesem Umstande und der Zusammensetzung der so getrockneten Substanz, welche sich als das Imid erwies, noch andere Verhältnisse die Richtigkeit der oben aufgestellten Behauptung an. So erhält man bei

Behandlung des oxalazophenylaminsauren Baryts mit verdünnter erwärmter Salzsäure beim Erkalten Krystalle, welche den oben beschriebenenen, direct erhaltenen ganz ähnlich sind. Diese werden ferner durch Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich in ein gelbes, schwer lösliches Ammoniaksalz umgewandelt, welches aus der heifsen wässerigen Lösung in gelben Nadeln krystallisirt und mit Chlorbarium zerlegt einen lichtorangefarbigen krystallinischen Niederschlag von oxalazophenylaminsaurem Baryt erzeugt. Letzteres Salz ist in heifsem Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus in kleinen Körnern ab. Es enthält drei Aequivalente Wasser, welche erst bei 160° vollständig ausgetrieben werden und bei 100° nicht entweichen.

0,2032 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,075 Grm. schwefelsauren Baryt, was 24,22 pC. Baryt entspricht. Die Formel $C_{16}H_6O_9N_3$, BaO + 3 aq. verlangt 23,95 pC. Baryt.

Dagegen wurden aus 0,2318 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes 0,0932 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, was zur Formel $C_{16}H_6O_9N_3$, BaO führt, welche in 100 Theilen 26,16 Theile Baryt voraussetzt, während 26,39 Theile gefunden wurden.

Wird, wie bemerkt, die Säure bei 100° getrocknet, so geht sie allmälig in das Imid über, ohne ihr äufseres Ansehen merklich zu verändern.

0,230 Grm. desselben gaben 0,393 Grm. Kohlensäure und 0,055 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich die Formel :

$$\left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_{12}{}^{H_5}_{NO_4}N \end{array}\right\} N$$

denn :

In 100 Theilen :

		Theorie	Versuch
C_{16}	96	46,37	46,60
H_5	5	2,42	2,65
O_8	64	30,92	—
N_3	42	20,29	—
Oxalazophenylimid	207	100,00.	

Einwirkung der Salpetersäure auf Itaconanilid.

Da ich das Anil der Itaconsäure nicht hervorzubringen vermochte, habe ich, um Anhaltspunkte zur Vergleichung des Verhaltens der Itaconanilide mit jenem der Citraconsäure zu gewinnen, zunächst das Itaconanilid ($C_{17}H_8O_2N$) in ganz ähnlicher Weise der Wirkung eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure unterworfen, wie das Citraconanil. Der Erfolg war hier ein verschiedener, und das dabei gewonnene Product enthielt mehr Untersalpetersäure, als sich nach dem Vorgange bei Citraconanil erwarten liefs. Itaconanilid löst sich in dem Säuregemenge leicht, und die Nitrirung geht rasch vor sich, ohne dafs die Gefahr einer zu weit greifenden Zersetzung so grofs wäre, wie bei Citraconanil. Wasser fällt aus der Lösung einen blafsgelben pulverförmigen Körper, der mit Wasser vollkommen ausgewaschen an kochenden Weingeist sehr geringe Mengen eines daraus in kleinen gelben Schüppchen krystallisirenden Körpers abgiebt, während die Hauptmasse des Productes als ein ganz amorpher, abfärbender, geruch- und geschmackloser, in Wasser und Weingeist unlöslicher Körper zurückbleibt.

Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgenden Resultaten :

0,3366 Grm. gaben 0,4993 Grm. Kohlensäure und 0,0715 Grm. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung hinterliefsen 36,82 CC. Gas 6,22 CC. Stickstoff. Dieser verhielt sich demnach zur Kohlensäure = 6,22 : 30,60 = 6,91 : 34.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{34}H_{11}O_{24}N_7$, wie nachstehende Vergleichung zeigt :

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
C_{34}	204	40,39	40,45
H_{11}	11	2,18	2,36
O_{24}	192	38,03	38,00
N_7	98	19,40	19,19
	505	100,00	100,00.

Es sind also 2 Aequivalente Itaconanilid zusammengetreten und haben, durch Substitution von 5 H, 5 NO_4 aufgenommen. Aus 2 $(C_{17}H_8O_2N)$ entstand so $C_{34} \begin{matrix} H_{11} \\ 5\ NO_4 \end{matrix} O_4N_2$. Wie die Untersalpetersäure in der Substanz vertheilt ist, wie viel davon etwa der Rest der Itaconsäure gebunden hält, vermag ich jetzt noch nicht mit Bestimmtheit anzugeben. Durch Behandlung mit Alkalien wird kein Dinitranilin abgeschieden.

Ich habe das Studium dieser complicirt zusammengesetzten Substanz bisher nicht zu vollenden vermocht und begnüge mich, vorläufig über ihre Darstellung und Eigenschaften hier dasjenige mitgetheilt zu haben, was den auffallenden Unterschied zwischen dem Verhalten der beiden in dieser Hinsicht geprüften Anilide deutlich hervortreten läfst.

Vergleichende Untersuchung des Wasser- und Fettgehaltes des Gehirns;

von *J. Hauff*,
Assistenten am Schlosslaboratorium zu Tübingen,

und

R. Walther,
med. cand. aus Kronau in Baden.

Auf die Anregung und mit der Unterstützung unseres Lehrers, Herrn Prof. Schlofsberger, versuchten wir folgende unerledigte Aufgaben aus der physiologischen Chemie ihrer Lösung näher zu bringen:

1) Eine Vergleichung des Wasser- und Fettgehaltes in den anatomisch unterscheidbaren Substanzen des Gehirns.

2) Eine eben solche Vergleichung der entsprechenden Gehirntheile bei Thieren verschiedener Klassen und Ordnungen, mit Rücksicht auf dieselben Theile beim Menschen.

3) Eine fernere, eben solche Vergleichung bei Thieren gleicher Art, aber verschiedener Altersstufen.

I. *Vorbemerkungen:*

Ehe wir die Methode und Detailergebnisse unserer Versuche mittheilen, halten wir folgende Vorbemerkungen für unerläfslich:

Es ist bei Analysen des Gehirns die Rücksicht auf die *Todesart* des Thieres offenbar von Bedeutung, insofern dieselbe auf den Blutreichthum jenes Organs entschiedenen Einflufs ausüben kann. Wir wählten, wo es irgendwie anging, die der *Verblutung*, und zwar durch Abschneiden des Halses. Da die Halsgefäfse hierbei sämmtlich durchschnitten wurden, also keine vis a tergo mehr übrig ist, da ferner die Schädelhöhle einen hermetisch geschlossenen Raum darstellt, der Luftdruck somit keinen Einflufs auf das Gehirn und seine Theile ausübt,

so wird eben nicht mehr Blut in dem Gehirn zurückbleiben, als die normale Menge, welche sich beim Durchschneiden der Halsgefäfse darin befand. Eben so wichtig ist die Inbetrachtnahme der *Zeit*, die von der Tödtung bis zur Untersuchung verstrich. Wo immer nur möglich, wurden die Thiere, namentlich die Vögel, Amphibien und Fische, unmittelbar nach der ersteren, in den anderen Fällen (aufser natürlich beim Menschen) längstens 3 Stunden nachher untersucht und diese Zeit genau bemerkt. Das *Alter* wurde so sicher als möglich zu eruiren gesucht. Alle ausgewählten Thiere befanden sich, soweit wir ermitteln konnten, im vollsten Zustande der *Gesundheit*, und waren nicht gemästet. Die Jahreszeit der Untersuchung fiel in die späteren Sommermonate.

II. *Untersuchung der weifsen und grauen Substanz auf den Wassergehalt.*

Nach sorgfältigster Entfernung der Gehirnhäute wurde für die *graue* Substanz der *Ueberzug der beiden Hemisphären* gewählt, und mit der Scheere ausschliefslich dieselbe von der unterliegenden weifsen abpräparirt. Bei einigen Thieren war diese Trennung wegen der grofsen Dünne der grauen Substanz äufserst schwierig, bei andern, wie wir unten sehen werden, unmöglich. Die *weifse* Substanz entnahmen wir dem *Corpus callosum*; wo dasselbe nicht ausreichte, da von jedem Gehirne wo möglich mehrere Controleversuche gemacht wurden, nahmen wir zu der dem Balken zunächst gelegenen weifsen Substanz, nämlich der Decke des Seitenventrikels unsere Zuflucht. In manchen Fällen war auch diese Präparation schwierig und so umständlich, dafs ein Wasserverlust durch Ausdunstung unvermeidlich erschien; wir beobachteten nämlich in unserer Voruntersuchung, dafs in 8 Minuten, freilich im Juli bei 20° R., aus ½ Grm. Substanz 10 bis 12 Milligramm

Wasser verdunstete, woraus sich die Nothwendigkeit des schleunigsten Wägens nach der Präparation ergiebt.

Die *Trocknung* selbst ist keineswegs eine leichte und schnelle Operation. Es ist in der That auffallend, mit welcher Hartnäckigkeit eine so kleine Hirnmasse (wir operirten, wo es anging, durchschnittlich mit ½ bis 1 Grm.) einen Theil ihres Wassers zurückhält; daher auch (wegen zum Theil ungenügender Trocknungen) manche grofse Differenzen früherer Chemiker rücksichtlich des Wassergehalts des Gehirns. Die in kleine Stückchen vertheilten und schnell gewogenen Portionen wurden in einem leicht zu regulirenden kupfernen Luftbad (ganz in der Art der bekannten Oelbäder) drei volle Stunden lang auf der constanten Temperatur von 120° erhalten; erst nach dieser Zeit blieb das Gewicht unverändert. Glücklicherweise fanden wir die völlig getrocknete Substanz bei eigens angestellten Versuchen nicht sehr hygroscopisch.

Nach dem Austrocknen erscheinen beide Substanzen grau gefärbt, zeigten aber unter sich folgende bemerkenswerthe Verschiedenheiten: die *graue* Substanz ist *spröde* und *brüchig*, leicht und beinahe ohne Rückstand vom Uhrglas zu entfernen; die *weifse* dagegen *zähe*, *resistent* und *wie mit Oel getränkt*, so dafs sie schon auf den ersten Blick einen gröfseren Fettgehalt vermuthen läfst. Beim Zerreiben entwickelt die *graue* Substanz einen eigenthümlichen, dem *Muskelosmazom ähnlichen Geruch*, während die getrocknete *weifse* Substanz, die sich *nicht pulvern* läfst, *nahezu geruchlos* ist. Bei gemischten Substanzen läfst sich aus der Berücksichtigung dieser Unterschiede die Prävalenz der einen oder andern ziemlich erschliefsen.

Wir lassen nun in Tab. I und II unsere Ergebnisse folgen; als graue Substanz ist nur solche bezeichnet, die sich mit Sicherheit von der weifsen trennen liefs;

Tabelle I.

Unterschied des Wassergehaltes der beiden Substanzen bei verschiedenen Thieren:

(Wasser in 100 Theilen.)

Erwachsene Thiere.	Subst. medull.	Subst. cort.	Junge Thiere.	Subst. medull.	Subst. cort.	Einzelne Gehirntheile.	
Katze (1 Jahr alt)	67,14	82,83	Katze (½ Jahr)	71,90	81,01	Medulla oblongata (Katze)	72,20
	—	82,67		—	81,00		72,07
Rind (2 Jahre)	70,97	82,47	Kalb (3 Wochen)	74,81	85,45	Corpus striatum (Kalb)	81,26
	67,58	79,50		74,63	86,33		
Hund (3 Jahre)	67,28	81,03	Kalb (14 Tage)	76,28	84,62	Nerv. olfactorius (Hund)	80,07
	66,66	82,35			83,70		
Schaaf (3 Jahre)	68,53	82,96					
	69,67	82,80					
Kaninchen (1 Jahr)	66,24	80,00				Med. oblong. (Kaninchen)	71,06
Kaninchen (1 Jahr) [anderes Exemplar]	67,37	81,04				Nerv. olfactor. (Kaninchen)	79,16
		80,06					

Tabelle II.

Unterschied des Wassergehaltes in verschiedenen Theilen von 2 menschlichen Gehirnen:

	Gehirn 1.	Gehirn 2.		Gehirn 1.	Gehirn 2.	
Corpus callosum	70,61	70,81	Corpus striatum	79,84		Beide Gehirne stammen von erwachsenen Menschen; Nr. 1 erhielten wir von der hiesigen Klinik aus dem Leichname eines an Pneumonie verstorbenen 60jährigen Mannes, 30 Stunden nach dem Tode; das andere von der Anatomie.
	70,34	69,66		80,36		
	70,68					
	70,60		Arbor vitae	81,36	79,94	
	69,64			80,24		
Substant. cortical.	86,38	85,00		80,96		
	85,76	84,84		81,23		
	85,26					
	86,64		Pons varoli	75,54	72,09	
	85,90			73,49	70,00	
Thalam. optic.	76,32	75,34	Medulla oblongata	69,74	72,78	
	78,26	79,28		69,17	71,00	

Als Folgerung aus diesen Versuchen ergiebt sich die ausnahmslose Thatsache, dafs die *weifse Substanz ganz bedeutend wasserärmer* (um 10 bis 14 pC.) *ist, als die graue.*

Das *Maximum* des Wassergehaltes der *weifsen* Substanz ist beim erwachsenen Menschen und den erwachsenen Thieren unter 71 pC., bei jungen Thieren steigt es bis 76 pC., während das *Minimum* bei der *grauen* Substanz bei den erwachsenen Thieren etwa 79, bei den jungen 81 beträgt. Das menschliche Gehirn des Erwachsenen zeigt eine merkwürdige Aehnlichkeit im Wassergehalt mit dem Gehirne von jungen Thieren. Für die Gehirntheile mit *gemischten Substanzen* ergeben sich verschiedene *Zwischenzahlen*, je nach dem Ueberwiegen der einen oder anderen Substanz. Leider konnten wir bis jetzt kein Gehirn eines neugeborenen Menschen zur Untersuchung bekommen.

III. *Untersuchung auf den Fettgehalt der verschiedenen Substanzen und Gehirntheile.*

Die vollständig getrockneten Gehirnparthien, die in Nr. II erhalten worden, wurden im Achatmörser möglichst zertheilt und sodann mit einem grofsen Ueberschufs von Aether in verschlossenen Gefäfsen extrahirt. Nach zwölfstündiger Digestion, wenn die überstehende Flüssigkeit klar geworden, wurde dieselbe mit Vorsicht am Glasstab abgegossen und mit dem Rückstande dieselben Operationen bis zur völligen Erschöpfung des Löslichen wiederholt. Während der Verdunstung der ätherischen Auszüge bemerkten wir, dafs die Lösung aus der weifsen Substanz sich sehr bald flockig trübt, während dieses bei dem Auszuge aus der grauen nicht der Fall ist, so dafs man auch auf diese Art beide Substanzen von einander unterscheiden kann.

Der Verdunstungsrückstand der Aetherlösungen wurde zwei Stunden bei 120° getrocknet, worauf das Gewicht constant

blieb. Es erscheint dann derselbe braun gefärbt, indem die vom Aether gelösten Stoffe sich an der Luft roth und braun färben; unter dem Mikroscop erkannte man darin hellere und dunklere, oft wie gestreifte, Fetttropfen. Das Detail der *Fettbestimmung der weissen und grauen Substanz* von Thiergehirnen haben wir in *Tab.* III, das derselben Bestimmungen von *verschiedenen Gehirntheilen des Menschen* in *Tab.* IV zusammengestellt:

Tabelle III.

(Fett in 100 Theilen):

Erwachsene Thiere	Subst. medull.	Substant. cort.	Junge Thiere	Subst. medull.	Substant. cort.	Verschiedene Gehirntheile	
Katze (1 Jahr)	20,78	6,25	Katze (½ Jahr)	17,35	6,32	Med. oblongata (Katze)	15,83
	21,07	5,99		—	6,30		16,51
Rind (2 Jahre)	17,23	6,18	Kalb (3 Wochen)	14,43	4,84	Corp. striat. (Kalb)	8,02
	20,00	7,33		15,01	4,55		
Hund (3 Jahre)	20,62	6,27	Kalb (14 Tage)	14,04	5,71	Nerv. olfactor (Hund)	10,34
	17,15	7,14		15,14	5,37		
Schaaf (3 Jahre)	18,24	6,52					
	17,97	6,41					
Kaninchen (1 Jahr)	20,38	7,03				Med. oblongata (Kaninchen)	18,23
	—	7,25					
Kaninchen (1 Jahr) (Zweites Exemplar.)	19,85	7,03				Nerv. olfactor (Kaninchen)	5,87

Tabelle IV.

(Fett im erwachsenen *Menschen*gehirn) :

	Hirn 1	Hirn 2		Hirn 1	Hirn 2
Corpus callosum	15,41	14,90	Corpus striatum	8,69	—
	15,37	14,30		7,73	
	15,32		Arbor vitae	6,06	5,96
	14,94			6,88	
	16,98			6,35	
Substant. corticalis	4,84	4,86		5,84	
	4,98	4,76			
	5,08		Pons Varoli	11,74	13,88
	4,84			13,65	14,96
	4,75				
Thalamus optic.	10,31	11,26	Medulla oblongata	15,21	15,12
	10,37	9,30		12,86	15,50

Wir ziehen hieraus den Schlufs, dafs die *weifse Substanz überall bedeutend fettreicher ist als die graue*, und zwar merkwürdigerweise ziemlich in *demselben Verhältnifs*, in *welchem sie wasserärmer als letztere ist.* Die Differenzen im Fettgehalt beider Substanzen betragen durchschnittlich 10 bis 14 pC., das Maximum des Fettes in der weifsen Substanz ist 21 pC., in der grauen 7 pC. In dem Mafse, als bei jungen Thieren der Wassergehalt zunimmt, fällt in beiden Substanzen der Fettgehalt. In *gemischten* Gehirntheilen ergeben sich verschiedene *Zwischenzahlen*.

IV. *Vergleichung des Wasser- und Fettgehaltes bei Thieren verschiedener Klassen und Ordnungen.*

Bei dieser Aufgabe, auf die wir im Sinne einer vergleichenden Thierchemie besondere Mühe verwendeten, begannen wir mit solchen Säugethieren, deren Gehirnsubstanzen deutlich isolirbar waren. Es ergab sich dabei das sehr merkwürdige Resultat, dafs sich *weder in Bezug auf das Wasser*, *noch in Rücksicht auf das Fett irgend erhebliche Differenzen bei Thieren verschiedener Arten und Ordnungen herausstellten*, sowie wir *gleiche Substanzen* und *gleiche Gehirntheile* analysirten;

ebenso fanden Schlofsberger und Schütz bei ihren Untersuchungen über die Muskeln, v. Bibra bei den Analysen der Knochen der Wirbelthiere, keine sehr auffallende Verschiedenheiten in der quantitativen Mischung, selbst bei Thieren sehr verschiedener Ordnungen und Klassen.

Bei manchen Säugethieren, z. B. Mäusen, dann bei Vögeln, Amphibien und Fischen ist es unmöglich, die beiden Substanzen zu trennen. Wir sahen uns daher bei allen diesen Thieren genöthigt, ein beliebiges Stück gemischter Hirnmasse zu untersuchen. Schon die Kleinheit des Gehirns bei den aus diesen Abtheilungen uns zu Gebot stehenden Thieren bestimmte uns, bei ihnen den oberen Theil einer Hemisphäre auszuwählen, so dafs der tiefste Querschnitt derselben beiläufig etwas unter die Mitte derselben fiel. Wir erhielten so natürlich die *Resultate aus gemischter* Substanz. Es ist weiter bekannt, dafs bei den niederen Wirbelthieren die Gangliensubstanz den gröfseren Theil des Gehirns ausmacht, oder dafs die weifse Substanz der grauen auffallend sich nähert, und dafs die Ausstrahlung der beiden Hirnschenkel so fein und sparsam ist, dafs sie kaum in Betracht kommen kann. Es hat sich dieser anatomische Befund sowohl in den physikalischen Eigenschaften, als in den quantitativen chemischen Resultaten zur Genüge bestätigt, indem die für *Wasser und Fett gefundenen Zahlen* denen der *grauen Substanz bei höheren Thieren und voluminöseren Gehirnen* am meisten entsprechen. Der hohe Fettgehalt des Fischgehirnes erklärt sich aus seiner Umgebung mit einer Art von Thran, von dem es auf keine Weise vollständig sich trennen liefs.

In den nachstehenden Tabellen V und VI finden sich die untersuchten Gehirne verschiedener Klassen und Ordnungen aufgestellt; bei den Säugethieren mit isolirbaren Substanzen ist dafür eine besondere Rubrik gemacht; ebenso für besondere Gehirntheile; der Fett- und Wassergehalt des erwach-

senen Menschengehirns kann in Tabelle II und IV nachgesehen werden.

Tabelle V.

Erwachsene Säugethiere.

	Wasser		Fett	
	Subst. med.	Subst. cort.	Subst. med.	Subst. cort.
Rind . . .	70,97	82,47	17,23	6,18
	67,58	79,50	20,00	7,38
Schaaf . . .	68,53	82,96	17,97	6,41
	69,67	82,80	18,24	6,52
Hund . . .	67,28	81,03	20,62	6,27
	66,66	82,35	17,15	7,14
Katze . . .	67,14	82,88	21,07	5,99
	—	82,67	20,78	6,25
Kaninchen . .	67,37	81,04	19,85	7,25
	66,24	80,00	20,38	7,06

Graue und weisse Substanz nicht isolirbar :

	Wasser	Fett
Maus . . .	78,64	7,47
	79,31	7,52
	77,34	8,65
	76,00	8,86.

Junge Säugethiere :

Katze . . .	71,90	81,01	17,35	6,32
	—	81,00	—	6,30
Kalb (3 Wochen)	74,84	85,45	14,43	4,84
	74,63	86,33	15,01	4,55
Kalb (2 Wochen)	76,28	83,70	14,04	5,71
	72,87	84,62	15,14	5,37.

Tabelle VI.

Erwachsene Vögel, Amphibien, Fische:

	Wasser	Fett		
Rabe (½ Jahr) . .	80,40	5,54	Thal. optic.	79,58 Wasser
	80,09	6,12	derselben	8,19 Fett
Taube (2 Jahr) . .	80,98	6,14	Thal. optic.	76,15 Wasser
	80,18	5,37	derselben	9,34 Fett
			Cerebellum	70,70 Wasser
				5,94 Fett
Taube (1 Jahr) . .	81,83	5,27	Thal. optic.	79,16 Wasser
	82,18	5,08		7,86 Fett
			Cerebellum	79,93 Wasser
				7,83 Fett
Rana tempor. . .	80,00	7,27		
(Verschiedene	84,05	7,24		
Exemplare)	86,44	5,08		
	85,25	6,57		
	86,40	6,15.		

Junge Vögel.

	Wasser	Fett	
Fringilla coelebs	81,80	6,59	
(12 Tage alt)	82,79	5,91	
Fringilla chloris	85,36	5,48	Wurde erst nach 24 Stunden untersucht.
(5 Tage alt)	86,52	4,00	
	86,63	4,21	
	85,78	4,21	
Fringilla chloris	86,73	4,08	Wurde sogleich untersucht.
(6 Tage alt)	85,93	4,63	
	86,48	4,38	Wurde erdrosselt.
	86,30	4,00	
Lanius colluris	81,25	5,84	
Taube (14 Tage alt)	82,38	5,24	
	83,33	5,88.	

Rücksichtlich des Wasser- und Fettgehaltes derselben Gehirntheile und Substanzen in *verschiedenen Altersstufen* haben wir nur relativ wenigere Untersuchungen anstellen können, namentlich stand uns leider kein Gehirn eines Neugeborenen zur Verfügung. Schon auf den ersten Blick zeigt

das embryonale Gehirn, ja selbst noch das des Neugeborenen, bedeutende Verschiedenheiten in der Consistenz von dem des Erwachsenen; ersteres ist durch breiartige Weichheit ausgezeichnet, letzteres mehr fest und derb. Dieselbe Differenz zeigen die beiden Substanzen unter einander im Gehirne des Erwachsenen, indem hier die graue Substanz die gröfsere Weichheit und Wässerigkeit darbietet. Beim menschlichen Embryo sind bis zum siebenten Monat nach Farbe und Consistenz die beiden Substanzen nicht zu unterscheiden, und es verhält sich daher das embryonale Gehirn des Menschen in der Art des Hirnes erwachsener niederer Wirbelthiere. Läfst sich da nicht auch eine Parallele im Wasser- und Fettgehalt schon a priori erwarten? Folge davon wäre vermehrter Wasser- und verringerter Fettgehalt im *jungen* Gehirne der höheren Säugethiere (siehe die Tabellen) und des Menschen.

Wollte man aber einen sicheren Vergleich anstellen zwischen der Mischung des Gehirns bei jungen und alten Thieren derselben Art, so müfste im Voraus bestimmbar seyn, zu welcher Zeit man das Gehirn eines Thieres als ausgebildet und erwachsen ansehen dürfe, und ob auch das erwachsene Gehirn noch mit zunehmendem Alter Mischungsveränderungen erleide, worauf gewisse physikalische Veränderungen hinzudeuten scheinen. Auf diese Fragen kann gegenwärtig der Anatom so wenig als der Chemiker sichere Antworten ertheilen. Eine systematische, in dieser Hinsicht an den Gehirnen vieler Thiere derselben Art, aber von der verschiedensten Altersstufen unternommene Analyse dürfte übrigens nach unseren Vorarbeiten bald hierüber den erwünschten Aufschlufs geben.

Literatur.

Die allermeisten Chemiker, die über das Gehirn quantitative Analysen angestellt haben, beschränkten sich auf das

menschliche Gehirn; öfters sind selbst darüber ihre Angaben ohne Werth, weil nicht mitgetheilt ist, welche Substanz oder welcher Hirntheil zur Untersuchung gedient hatte; ebenso ist nur selten auf Alter, Todesart, Zeit nach dem Tode etc. Rücksicht genommen. Zuweilen dürften auch die Trocknungen ungenügend gewesen seyn.

Wir stellen hier in der Schlufstabelle die uns zugänglichen Erfunde anderer Chemiker zusammen:

	Wasser	Fett
Vauquelin fand im menschlichen Gehirn .	80,0	5,23
Couërbe fand im menschlichen Gehirn . .	80,0	5,0
Frémy fand im menschlichen Gehirn . . .	88,0	5,0
Dénis im Gehirn eines 20jährigen Mannes .	78,0	12,4
„ „ „ „ 78 „ „ .	76,0	13,1
Lassaigne*) in d. Subst. *cort.* d. Menschen	85,0	4,7
„ „ „ „ *medull.* „ „	73,0	14,8
John in der Subst. *cort.* des Kalbs	75,80	—
v. Bibra**) in d. Subst. *cort.* eines 75jähr. Mannes	89,46	6,47
„ „ „ „ *medull.* „ „ „	65,61	24,26
„ in der Subst. *cort.* eines 17jähr. M.	85,26	7,69
„ „ „ „ *medull.* „ „ „	67,20	23,60
„ „ „ „ *medull.* eines Kretinen	84,39	6,10

Zusatz.

Ich habe vorliegender Arbeit, welche zwei meiner tüchtigsten Schüler auf meine specielle Aufforderung hin unternommen und mit dem regsten wissenschaftlichen Eifer und

*) Compt. rend. IX, 703; XI, 763.

**) Vergl. Wirkungen des Schwefeläthers von v. Bibra und Harlefs. Erlangen 1847. S. 175 u. f.

gewissenhafter Pünktlichkeit durchgeführt haben, nur Weniges beizufügen. Bei unseren, selbst nach Fremy's neueren Untersuchungen noch so sehr lückenhaften und dürftigen Kenntnissen über die eigentliche Zusammensetzung des höchsten und interessantesten Organs des Thierorganismus schien es mir von entschiedener Wichtigkeit, vorläufig nur einmal über *zwei hochwichtige Factoren* seiner Mischung Zahlen festzusetzen, über zwei Factoren, die schon heutzutage sich mit Genauigkeit bestimmen lassen, nämlich über das Wasser und die in Aether löslichen Stoffe.

Durch die genaue Ermittelung ihrer Werthe kann auch die Gesammtmenge der eiweifsartigen Materien sammt den Extractivstoffen und Mineralbestandtheilen annähernd erschlossen werden. Es wurden so einige eben so interessante als unerwartete allgemeine Thatsachen gewonnen, welche auch in einer künftigen Zeit, wenn die qualitative chemische Constitution der Nervensubstanz gründlicher erforscht seyn wird, ihren Werth behalten dürften. Für den Anatomen und Physiologen dürfte aus vorliegender Arbeit die Möglichkeit erwachsen, durch genaue Analysen in der genannten Richtung jetzt schon auszumachen, in *welchem Verhältnisse gemischte Hirntheile graue und weifse Substanz enthalten*, eine Bestimmung, die für eine *künftige Hirn- und Nervenphysiologie*, wenn Näheres über die speciellen Functionen der verschiedenen Hirnsubstanzen ermittelt seyn wird, sicher nicht ohne Belang seyn kann.

Für die *vergleichende Thierchemie*, eine Wissenschaft, die neben ihrer älteren und grofsgewachsenen Schwester, der vergleichenden Anatomie, noch so stiefmütterlich behandelt und wie verkümmert erscheint, geht eine überraschende Thatsache aus vorstehenden Untersuchungen hervor, nämlich die Wahrnehmung, dafs das Gehirn bei physisch und namentlich bei *nach geistiger Begabung höchst verschiedenen Thieren* eine

sehr analoge quantitative Mischung besitzt, wenigstens in Betreff des Wasser- und Fettgehaltes. Kommt uns hier nicht in späterer Zeit der Nachweis bedeutender *qualitativer* Differenzen zu Hülfe, so bleibt rücksichtlich des materiellen Substrates für die Hirnfunctionen und Geistesthätigkeiten wenig Aufklärung für die *vergleichende Psychologie* zu hoffen; offenbar bestimmt dann weit mehr die *Form*, die *specielle Organisation und anatomische Entwicklung* die Fähigkeit der Nervenmaterie zu höheren oder niedereren Leistungen.

Schliefslich möchte ich noch sehr zu vergleichenden Aschenanalysen und Stickstoffbestimmungen der Gehirntheile und Substanzen derselben und verschiedener Menschen und Thiere auffordern; vielleicht dafs sich von dieser Seite her die vorausgesetzten Verschiedenheiten auch in der Mischung des Substrates ergeben. Erst wenn auch sie geliefert sind, wenn ferner das normale menschliche Gehirn nach allen Seiten hin und in seinen mancherlei Entwicklungszuständen quantitativ und qualitativ erforscht seyn wird, läfst sich an erspriefsliche Folgerungen (nach chemischen Analysen) für die Pathologie des Nervensystems eher denken.

Tübingen den 1. Septbr. 1852.

Prof. Schlofsberger.

Versuch einer neuen Deutung der Constitution der sog. Imide;

von *J. Schlofsberger.*

(Nach einem Vortrage in der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden.)

Schon in der ersten Auflage meines Lehrbuchs der organischen Chemie hatte ich versucht, die exceptionelle und

scheinbar abnorme Constitution der Laurent'schen Imide dahin zu verändern, dafs man dieselben als normale *Nitrilsäuren* interpretire und auf diese Art aus ihnen eine Reihe von Körpern bilde, die zu den bisher bekannten Nitrilen sich in derselben Weise verhielten, wie die Amidsäuren zu den Amiden. Es ist mir über diesen Deutungsversuch bisher weder ein zustimmendes noch verwerfendes öffentliches Urtheil bis jetzt bekannt geworden; dagegen habe ich mit Vergnügen wahrgenommen, dafs später Kolbe (diese Annalen, LXXVI, 58) ebenfalls das Gezwungene der Laurent'schen Ansicht von seinen Imiden gefühlt, und wenn auch nicht auf dieselbe, doch auf analoge Weise dieselbe zu vereinfachen gestrebt hat.

Man kann sich a priori aus den sauerstoffsauren Ammoniumoxydsalzen durch Austreten von Wasseratomen eine doppelte Reihe von je viererlei Verbindungen der Reste aus dem Ammoniumoxyd und aus der Sauerstoffsäure hervorgehend denken, nämlich :

A. Aus neutralem Ammoniumoxydsalz :	B. Aus saurem Ammoniumoxydsalz :
$RO^3 + NH^4O$.	$RO^3NH^4O + RO^3HO$.
1. RO^3NH^3 (sog. wasserfreies Ammonsalz)	1. $RO^3NH^3 + RO^3HO$ (Ammonsäure)
2. RO^2NH^2 (neutrales Amid)	2. $RO^2NH^2 + RO^3HO$ (Amidsäure)
3. $RO\ NH$ (neutrales Imid)	3. $RO\ NH + RO^3HO$ (Imidsäure)
4. RN (neutrales Nitril).	4. $RN + RO^3HO$ (Nitrilsäure).

Bis jetzt fehlen in diesem Schema in der neutralen Reihe (A) nur die Rubrik 3 (die Imide), dagegen in der sauren Reihe die Rubriken 1, 3 und 4. Laurent und einige Chemiker nach ihm hatten Verbindungen kennen gelehrt, welche durch Verlust von 4 Atomen Wasser aus den sauren Ammoniumoxydsalzen, oder was im Resultat dasselbe ist, durch Verlust von 2 Atomen Wasser aus den Amidsäuren hervorgehen, und denen daher die allgemeine Formel R^2O^4NH zu-

kommt. Auffallenderweise hat meines Wissens bis heute Niemand diese Körper, denen einigermafsen saure Eigenschaften zuzukommen scheinen, als die sauren Nitrile betrachtet, sondern man hat sie, wie schon aus ihrem gebräuchlichen Namen „Imide" hervorgeht, als Verbindungen des hypothetischen ächten Imids mit der *wasserfreien* Säure angesehen; also als RONH + RO^3. Die merkwürdige Thatsache, dafs bis jetzt solche Körper nur von Säuren erhalten werden konnten, welche als Anhydride bestehen können, schien zu Gunsten dieser Deutung zu sprechen. Allein nach Gerhardt's neuesten Untersuchungen scheint es wahrscheinlich, dafs man vielleicht noch von allen organischen Säuren die Anhydride zu isoliren lernt; und auf der anderen Seite dürfte wenigstens vorläufig die nachstehende Interpretation der Laurent'schen Imide viel einfacher und um so annehmbarer erscheinen, als sie eine schöne Uebereinstimmung zwischen den Amiden und Nitrilen herbeiführt.

Man denke sich diese sog. Imide als Verbindungen der neutralen Nitrile mit 1 Aeq. Säurehydrat, also das Camphimid als eine Verbindung von Camphonitril mit Camphersäurehydrat. Wir erhalten so eine durchgreifende Parallele zwischen den neutralen und sauren Ammoniumoxydsalzen, den neutralen und sauren Amiden, den neutralen und sauren Nitrilen. Dagegen fällt merkwürdigerweise das ganze Mittelglied der Imidverbindungen völlig aus. Uebrigens bleibt diese Kluft auch nach Laurent's Hypothese, indem kein Analogon einer Verbindung mit einem *Anhydride* in der Reihe der Amide und Nitrile bisher bekannt ist. Nur mit den sog. wasserfreien Ammonverbindungen liefse sich die Laurent'sche Auffassung seiner Imide parallelisiren, insofern man sich erstere als Verbindungen von NH^3 mit wasserfreier Säure denkt. Uebrigens liefsen sich diese Ammonverbindungen auch als Paarungen des normalen Ammoniumoxydsalzes mit dem entsprechenden Amid ansehen:

$$2\ (SO^3NH^3) = SO^3NH^4O + SO^2NH^2.$$

Bestätigen sich die sauren Eigenschaften der seither Imide genannten Körper, namentlich ihre Neigung, sich mit gewissen Basen zu verbinden, so giebt unsere Deutung eine genügende Erklärung, da sie ja 1 Aeq. Säurehydrat in ihnen voraussetzt, nicht aber die bisher übliche, da ja die Anhydride keine eigentlichen Säurecharactere mehr besitzen.

Kolbe hat die Laurent'schen Imide als Paarungen von Cyanverbindungen mit 1 Aeq. Säurehydrat zu interpretiren versucht, und gleichfalls die sauren Eigenschaften derselben als ein Moment zu Gunsten dieser Deutung angeführt. Er betrachtet z. B. das Camphimid als $CyC^{10}H^{14} + C^2O^3HO$, nach der ihm eigenthümlichen Auffassung von den gepaarten Oxalsäuren und gemäfs seiner interessanten Vergleichungen der neutralen Nitrile mit den Cyanverbindungen der Alkoholradicale etc. Wie nach ihm aus einem neutralen Ammoniumoxydsalz oder einem neutralen Amid als Endproduct der Wasserelimination eine neutrale Cyanverbindung hervorgeht, so läfst er aus einem sauren Ammoniumoxydsalz oder auch einer Amidsäure eine mit Säurehydrat gepaarte Cyangruppe entstehen.

Uebrigens gesteht Kolbe selbst zu (l. c.), dafs man bei der Verfolgung dieser seiner Hypothese auf bedeutende Schwierigkeiten stofse; man würde dadurch z. B. bei den Anilen zu sehr künstlichen und vielfach rein hypothetischen Annahmen genöthigt. Nach meiner Interpretation würden diese Schwierigkeiten ganz vermieden; die Anile wären (den Laurent'schen Imiden durchaus entsprechend) Verbindungen von Anilinnitrilen (welche freilich bisher noch nicht für sich dargestellt werden konnten) mit Säurehydrat; also Succinanil wäre Succinanilinnitrilsäure, d. h. eine Verbindung von Succinanilinnitril mit Bernsteinsäurehydrat.

Ich empfehle diese Deutung der experimentellen Kritik besonders derjenigen Chemiker, die sich mit den sog. Imiden beschäftigt haben.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation organischer Körper;

von *C. Völckel* in Solothurn.

In einigen bereits erschienenen Abhandlungen *) habe ich einen Theil meiner Untersuchungen über die Producte der Destillation des Holzes beschrieben. In dieser Abhandlung will ich die Resultate einer Untersuchung über die Destillationsproducte des Zuckers mittheilen. Ich habe diese Arbeit unternommen, um über mehrere Erscheinungen bei der Destillation des Holzes näheren Aufschlufs zu erhalten. Die Destillationsproducte des Holzes sind, da das Holz selbst ein gemengter Körper ist, sehr mannichfaltig. Die Anzahl der entstandenen Producte wird noch dadurch vermehrt, dafs die durch die erste Wirkung der Wärme gebildeten Stoffe mit den glühenden eisernen Wänden der Destillationsapparate in Berührung kommen, und hier neue Zersetzungen erleiden. Es war mir erst durch die Untersuchung der Destillationsproducte des Zuckers möglich, eine klare Einsicht in die Erscheinungen der Destillation des Holzes, wie dieselbe gewöhnlich vorgenommen wird, zu bekommen.

Ich habe den Zucker zu dieser Untersuchung gewählt, weil derselbe eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Holzfaser, die Cellulose, besitzt, und anzunehmen war, dafs die Zersetzungsproducte im Allgemeinen dieselben seyen, wie die der Cellulose.

Die Erfahrung hat in der That diese Annahme bestätigt.

---

*) Pogg. Annalen LXXXII, 496; LXXXIII, 272 und 557; LXXXIV, 101; diese Annalen LXXXII, 49.

Producte der Destillation des Zuckers.

Der Zucker schmilzt bei 160° C., bei 220° geht derselbe unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Caramel : $C_{12}H_9O_9$ über. Erhöht man die Temperatur auf 250 bis 300° C., so erleidet der Zucker, oder richtiger der Caramel, eine tiefer gehende Zersetzung. Der Caramel bläht sich stark auf, es destillirt eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit über, die einen durchdringenden, die Augen reizenden Geruch besitzt und schwach sauer reagirt. Bei noch höherer Temperatur wird das Destillat stärker gefärbt, und trübe. Das zuletzt übergehende ist dickflüssig, hat eine Farbe wie roher Holzessig, und enthält mehr Säure *), als das zuerst übergehende. Läfst man das erhaltene Destillat einige Zeit stehen, so klärt es sich, indem sich am Boden ein dickflüssiges, dunkelbraun gefärbtes Oel absondert.

Bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen entweichen während der Destillation keine nicht condensirbare Dämpfe. Erst gegen das Ende der Destillation, wenn die Temperatur bis zum Glühen steigt, verhindern die jetzt in grofser Menge sich erzeugenden Gase eine vollständige Verdichtung der Destillationsproducte. Die zuletzt entweichenden Gase sind rauchig.

Die Destillation des Zuckers wurde in einer geräumigen kupfernen Destillirblase vorgenommen. Es lassen sich aber, weil der Zucker bei seiner Zersetzung sich stark aufbläht, nicht mehr als 2 bis 3 Pfund Zucker auf einmal destilliren.

Die in der Destillirblase zurückbleibende aufgeblähte Kohle, die jedoch nicht ganz vollständig zersetzt ist, beträgt 32 bis 34, das saure wässerige Destillat 50 bis 54 pC. von dem Gewichte des Zuckers, so dafs ungefähr 12 bis 18 pC. in Form von Gasen entweichen.

---

*) Die Säure ist theils reine, theils gepaarte Essigsäure.

Da ich im Verlauf dieser Untersuchung noch oft auf das saure wässerige Destillat zu sprechen komme, so will ich es hier, wegen seiner dem Holzessig ähnlichen Zusammensetzung, der Kürze wegen, Zuckeressig nennen.

Der erhaltene Zuckeressig, sammt dem abgeschiedenen dickflüssigen Oel, wurde nun der Destillation unterworfen. Es geht zuerst eine sehr flüchtige, gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die aus flüchtigen Körpern besteht, deren Siedepunkt unter 100° C. liegt; hierauf folgt mit saurem Wasser ein gelbgefärbtes Oel, das schwerer ist als Wasser. Während der Destillation färbt sich der kochende Zuckeressig mehr und mehr; an den Wänden, sowie am Boden der Retorte setzt sich in geringer Menge eine rothbraune Substanz ab.

Wenn der Zuckeressig bis auf den sechsten Theil überdestillirt ist, so hört die Ausscheidung des flüchtigen Oels auf, obgleich das saure Destillat noch stark darnach riecht. In der Retorte bleibt alsdann eine dickflüssige rothbraune Masse, die ich Zuckertheer nennen will, zurück.

Das gelbe flüchtige Oel wurde von dem sauren Wasser getrennt. Dieses enthält noch viel von dem flüchtigen Oel aufgelöst, das durch wiederholte Destillation, und Trennung des Oels von dem sauren Wasser, gewonnen werden kann.

Gelbliche Flüssigkeit.

Die bei der Destillation des Zuckeressigs zuerst übergegangene gelbliche Flüssigkeit wurde mit wenig verdünnter Kalilauge, um die anhängende Essigsäure zu neutralisiren, vermischt, und im Wasserbade rectificirt, hierauf über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, und in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer für sich destillirt. Sie beginnt schon bei 30° C. überzugehen; bei 50° C. tritt schwaches Kochen ein; das Thermometer steigt aber rasch auf 60° C.,

und es destillirt nun fast sämmtliche Flüssigkeit zwischen 60 und 65° C. mit gelber Farbe über.

Die gelbliche Flüssigkeit verändert selbst durch eine wiederholte Destillation ihre Farbe nicht. Sie besitzt einen durchdringenden, dem Aldehyd ähnlichen Geruch. In Wasser ist sie leicht löslich. Die wässerige Lösung reducirt sehr leicht bei dem Erwärmen salpetersaures Silberoxyd bei Zusatz von Ammoniak. Kalilauge zersetzt dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine braune, harzartige Substanz, die sich nur wenig in freiem Kali auflöst. Bei der Destillation dieser gelblichen Flüssigkeit mit Kalilauge geht mit dem Wasser eine kleine Menge einer farblosen Flüssigkeit über, die sich als Aceton erwies.

Es wurde nun eine Trennung dieser gelblichen Flüssigkeit, eine Abscheidung des Acetons durch feingeriebenes geschmolzenes Chlorcalcium versucht. Allein die gelbliche Flüssigkeit geht gleichfalls eine feste Verbindung mit dem feingeriebenen Chlorcalcium ein.

Die geringe Menge der gelblichen Flüssigkeit — von 20 Pfund Zucker wurden nur 8 Gramme erhalten — gestattete nun keine weiteren Trennungsversuche. Es blieb daher nichts anderes übrig, als dieselbe, mit der kleinen Menge Aceton verunreinigt, der Analyse zu unterwerfen.

0,268 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,578 Grm. Kohlensäure und 0,224 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	58,90
Wasserstoff	9,35
Sauerstoff	31,75
	100,00.

Ich halte es für überflüssig, auf diese Zahlen eine Formel zu berechnen. Es ergiebt sich jedoch daraus, dafs diese Flüssigkeit eine dem Aldehyd ähnliche Zusammensetzung besitzt,

besonders wenn man berücksichtigt, dafs der Kohlenstoff, wegen des beigemischten Acetons, zu hoch ausfallen mufste.

Der niedere Siedepunkt, der eigenthümliche Geruch, das Verhalten gegen Kali und salpetersaures Silberoxyd, machen es wahrscheinlich, dafs diese gelbliche Flüssigkeit aufser dem Aceton auch noch Aldehyd in geringer Menge enthält. *)

Aus der Untersuchung dieser gelblichen Flüssigkeit geht ferner hervor, dafs Holzgeist weder frei, noch in Verbindung mit Essigsäure, unter den Destillationsproducten des Zuckers sich findet. Derselbe hätte mir, da ich speciell auf ihn suchte, nicht entgehen können.

Gelbes Oel.

Das gelbe Oel wurde nochmals mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge rectificirt. Es geht auch hier wieder mit gelblicher Farbe über, und selbst durch wiederholte Destillation mit Wasser wird es nicht farblos erhalten. Dasselbe wurde über Chlorcalcium entwässert, und hierauf in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Das Oel beginnt schon bei 100° C. mit gelblicher Farbe überzugehen. Bei 120° C. zeigt sich schwaches Kochen; das Thermometer steigt aber ziemlich rasch auf 160° C. Von 100 bis 160° C. geht ungefähr der zehnte Theil des Oels über.

Von 160° C. steigt das Thermometer langsam auf 162° C.; hier bleibt dasselbe längere Zeit constant. Es destillirt

*) Durch Mischung einer aldehydhaltigen (mit Aether mischbaren) Flüssigkeit mit Aether, welcher mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist, lassen sich sehr kleine Mengen Aldehyd von andern brennbaren Flüssigkeiten trennen, indem das Aldehydammoniak unlöslich in wasserfreiem Aether ist. Ueber das Vorkommen des Aldehyds unter den Producten der trockenen Destillation vergl. Scanlan und Kane in diesen Ann. XIX, 288, ferner Hefs, in Pogg. Ann. XXXVIII, 380. D. R.

ungefähr die Hälfte des Oels bei dieser Temperatur über. Das Thermometer steigt alsdann langsam auf 170° C. und zuletzt auf 180° C., bei welcher Temperatur nur eine geringe Menge stark gefärbten Oels als Rückstand blieb.

Zwischen 162 und 170° C. destillirt etwas weniger Oel über, als von 160 bis 162° C. Die Menge des von 170 bis 180° C. übergehenden Oels beträgt ungefähr den achten Theil des zur Destillation verwandten Oels.

Das von 100 bis 160° C. übergehende gelbe Oel hat einen starken durchdringenden Geruch. Es brennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Mit Alkohol und Aether läfst es sich in allen Verhältnissen mischen. Das spec. Gewicht ist bei 15° C.=1,005. Die wässerige Lösung reagirt neutral; sie reducirt, mit etwas Ammoniak vermischt, sehr leicht salpetersaures Silberoxyd bei dem Erwärmen. Vermischt man die wässerige Lösung mit Kalilauge, so färbt sich die zuerst klare Flüssigkeit in wenigen Augenblicken gelb, und gleich darauf trübt sie sich durch die ganze Masse hindurch, indem sich ein gelber Körper ausscheidet, der sich in überschüssiger Kalilauge selbst bei dem Kochen nur wenig löst, aber seine gelbe Farbe in eine braune umändert.

Bringt man das Oel mit einer concentrirten Kalilauge zusammen, so ist die Einwirkung so heftig, dafs das Oel in's Kochen geräth. Destillirt man nach beendigter Einwirkung unter Zusatz von Wasser, so geht mit dem Wasser eine kleine Menge eines farblosen Oels über, das leichter ist, als Wasser, und das ganz mit den flüchtigen Oelen des sogenannten Eupions übereinstimmt, von denen ich an einem andern Ort gezeigt habe, dafs sie Zersetzungsproducte des Acetons sind.

Der durch die Einwirkung von Kali entstandene braune Körper löst sich theilweise ziemlich leicht in Alkohol, theilweise sehr schwierig. Der in Alkohol leicht lösliche Theil

wird von Aether vollständig mit gelber Farbe aufgelöst, und nach dem Verdunsten des Aethers als ein gelbrother, harzartiger Körper erhalten, der bei dem Erwärmen sehr leicht schmilzt.

Es scheint, dafs die Wärme bei der Destillation des Zuckers eine ähnliche Veränderung des flüchtigen Oels bewirkt, denn dasselbe Harz findet sich auch im Zuckertheer.

Von concentrirter Salzsäure wird das Oel sehr leicht aufgelöst. Bei dem Erwärmen erfolgt eine Zersetzung; das Oel wird nämlich in einen braunen, in der Salzsäure unlöslichen Körper umgewandelt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Oel zuerst roth, und zersetzt es alsdann in einen schwarzen pulverförmigen Körper. Von concentrirter Salpetersäure wird das Oel sehr leicht zersetzt.

Die kleine Menge der Substanz (20 Pfund Zucker gaben nur 10 Gramm Oel) erlaubte keine weiteren Trennungsversuche. Behufs der Analyse wurde dasselbe nochmals umdestillirt, und das zwischen 140 und 150° C. übergehende, welches die gröfsere Menge ausmacht, besonders aufgefangen.

0,283 Grm. Oel gaben 0,655 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	63,10
Wasserstoff	6,63
Sauerstoff	30,27
	100,00.

Das Oel, dessen Siedepunkt bei 162° C. liegt, ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nichts anderes als Furfurol, das bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker und Kleie entsteht.

Das Oel ist, frisch destillirt, von gelblicher Farbe, nimmt aber, manchmal selbst in verschlossenen Gefäfsen, nach kur-

zer Zeit eine dunklere Farbe an. Es besitzt einen starken durchdringenden Geruch, der einerseits an Zimmtöl, andererseits an Bittermandelöl erinnert. Das spec. Gewicht ist bei 15° C. = 1,134. Es brennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgenommen. In Wasser ist es, im Vergleich mit andern flüchtigen Oelen, ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung ist neutral, und reducirt, mit Ammoniak vermischt, salpetersaures Silberoxyd bei dem Erwärmen.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,287 Grm. Oel gaben 0,659 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

II. 0,246 Grm. Oel, von einer zweiten Darstellung, gaben 0,566 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

			berechnet		gefunden	
					I.	II.
15	Aeq.	Kohlenstoff	1125,00	62,50	62,61	62,72
6	„	Wasserstoff	75,00	4,17	4,46	4,40
6	„	Sauerstoff	600,00	33,33	32,93	32,88
			1800,00	100,00	100,00	100,00.

Die Analysen ergeben zwar einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff. Gleiches findet sich aber auch bei einigen Analysen von Stenhouse und Fownes. Dieser Ueberschufs an Kohlenstoff bei dem von mir analysirten Oel rührt von der Beimischung eines andern Oels von gröfserem Kohlenstoffgehalt her.

Mit concentrirtem Ammoniak geht das Oel in Furfuramin über. Von Alkalien wird das Oel sehr leicht zersetzt. Vermischt man die wässerige Lösung des Oels mit Kalilauge, so färbt sich die zuerst farblose Flüssigkeit in wenigen Augenblicken gelb; hierauf trübt sich die gelbe Flüssigkeit durch die ganze Masse hindurch; es scheidet sich ein gelber Körper ab, der sich nach und nach, schnell bei dem Erwärmen bis

zum Kochen, in der überschüssigen Kalilauge wieder auflöst, und durch Säuren als ein brauner, in Alkohol löslicher Körper wieder abscheidet.

Destillirt man das Oel mit Kalilauge, so zeigt sich auf dem condensirten Wasser eine kleine Menge eines flüchtigen Oels. Dieses leichte Oel war offenbar dem Furfurol beigemischt, und ist die Ursache des gröfseren Gehaltes an Kohlenstoff der Analysen.

In concentrirter Essigsäure löst sich das Oel mit geringer Färbung. Bei dem Vermischen mit concentrirter Salzsäure färbt sich die Lösung sogleich rothbraun; es scheidet sich nach und nach ein tief schwarzer, pulverförmiger Körper ab, dessen Menge bei dem Erwärmen zunimmt.

Dieser schwarze Körper ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und nur wenig löslich in Kali. Der Körper gehört zu der Klasse der Humussubstanzen, auf die ich später zurückkommen werde.

0,204 Grm. dieses Körpers gaben 0,522 Grm. Kohlensäure und 0,074 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	69,81
Wasserstoff	4,02
Sauerstoff	26,17
	100,00.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt ähnlich wie Salzsäure. Die Auflösung des Oels in concentrirter Salpetersäure zersetzt sich in kurzer Zeit unter Entwickelung von rothen Dämpfen. Nach beendigter Einwirkung scheidet sich bei dem Vermischen mit Wasser eine kleine Menge eines schweren gelben Oels ab.

Das von 162 bis 170° C. übergegangene Oel wurde nochmals destillirt, und das bei 168° C. übergehende besonders aufgefangen. S t e n h o u s e giebt nämlich den Siedepunkt

des von ihm analysirten Oels bei 168° C. an. Nach Fownes dagegen liegt der Siedepunkt des Furfurols bei 161° C.

Das bei 168° C. überdestillirende Oel besitzt die gleichen Eigenschaften und das gleiche Verhalten, wie das Furfurol von 162° C. Siedepunkt. Der Geruch desselben ist jedoch weniger stechend und hat mehr Aehnlichkeit mit dem des Bittermandelöls. Das spec. Gewicht ist 1,150 bei 15° C. Mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen, verwandelt es sich nach und nach in Furfuramid.

0,279 Grm. dieses Oels gaben 0,647 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,24
Wasserstoff	4,36
Sauerstoff	32,40
	100,00.

Der Ueberschufs an Kohlenstoff, den die Analyse giebt, rührt auch hier einerseits von der Beimischung einer kleinen Menge eines flüchtigen Oels her, das nach beendigter Einwirkung von Kalilauge auf das Oel bei der Destillation mit dem Wasser übergeht, und leichter ist als Wasser, anderseits wohl auch von einem kleinen Gehalt an Bittermandelöl. Der Geruch des Bittermandelöls ist bei dem bei 168° C. destillirenden Furfurol nicht zu verkennen. Er tritt ganz deutlich hervor, wenn man einige Tropfen von diesem Oel auf der Hand verdunsten läfst, noch mehr aber bei der Behandlung des Oels mit verdünnter Kalilauge, sobald die gröfsere Menge des Furfurols durch das Kali verändert ist.

Die Bildung des Bittermandelöls läfst sich erklären, wenn man annimmt, dafs neben dem Furfurol : $C_{15}H_6O_6$, sich in geringer Menge ein Körper von der Formel : $C_{16}H_6O_6$ bildet, der bei der Destillation in Kohlensäure und Bittermandelöl zerfällt :

$$C_{16}H_6O_6 = C_{14}H_6O_2 + C_2O_4.$$

Der letzte Antheil des Oels, welcher zwischen 170 und 180° C. übergeht, besitzt ganz die gleichen Eigenschaften, wie das Furfurol von 162 und 168° C. Siedepunkt. Der Geruch dieses Oels ist jedoch weniger intensiv, als der der beiden vorhergehenden. Das spec. Gewicht ist 1,145 bei 15° C.

0,242 Grm. Oel gaben 0,570 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	64,08
Wasserstoff	4,72
Sauerstoff	31,20
	100,00.

Auch dieses Oel dürfte, ungeachtet des gröfseren Gehaltes an Kohlenstoff, in seiner Hauptmenge nach der Formel: $C_{15}H_6O_6$ zusammengesetzt seyn. Die Ursachen der Abweichung in der Analyse sind auch hier die gleichen, wie die oben besprochenen.

Gegen Ammoniak, Kali und Säuren verhält es sich wie das Furfurol von 162 und 168° C. Siedepunkt.

Aus den Angaben von Stenhouse und Fownes, sowie dem hier Angeführten, geht jedenfalls hervor, dafs es mehrere Furfuröle giebt, die bei gleicher Zusammensetzung sich nur durch ungleichen Siedepunkt unterscheiden.

Diese Furfuröle erzeugen sich bei der Destillation des Zuckers in ziemlicher Menge. Von 20 Pfund Zucker erhielt ich ungefähr 200 Gramme von diesen Oelen. *) Die übrigen flüchtigen Körper treten nur in geringer Menge auf. Dieselbe Menge Zucker gab von dem flüchtigsten Körper, dessen Siedepunkt bei 60 bis 65° C. liegt, nur 8 Grm., von dem Oel, das zwischen 100 und 160° C. überdestillirt, 10 Gramme.

---

*) Diese Oele sind auch im Holzessig und Holztheer vorhanden.

Schon die geringe Menge dieser flüchtigen Körper macht es wahrscheinlich, dafs ihre Bildung mehr zufällig, oder secundär ist. Das Aceton, sowie die Zersetzungsproducte desselben, die sich in geringer Menge in sämmtlichem Oel, das von 100 bis 180° C. überdestillirt, finden, lassen sich sehr leicht aus dem Gehalt an Kalk des käuflichen Zuckers ableiten.

Saure wässerige Flüssigkeit, Zuckeressig.

Der Zuckeressig, dem durch wiederholte Destillation die flüchtigen Oele entzogen wurden, hat noch eine gelbliche Farbe, und einen eigenthümlichen Geruch, die beide von noch aufgelöstem Furfurol herrühren. Schüttelt man denselben mit Aether, so geht das Furfurol in den Aether über; der darunter befindliche Zuckeressig wird dadurch farblos, und nach dem Verflüchtigen des aufgelösten Aethers geruchlos.

Der Zuckeressig besitzt einen schwach sauren Geschmack, der theils von freier Essigsäure, theils von einer gepaarten Essigsäure herrührt, wie aus dem Folgenden ersichtlich wird.

Bei jeder Destillation des Zuckeressigs, selbst des durch Aether von dem Furfurol befreiten, bleibt zuletzt in der Retorte eine kleine Menge einer tiefbraun gefärbten, dickflüssigen Substanz (Zuckertheer) zurück, die zugleich bitter und sauer schmeckt und auf Zusatz von Wasser sich trübt.

Diese Bildung von Zuckertheer rührt von der theilweisen Zersetzung der flüchtigen gepaarten Essigsäure her. Der hierdurch abgeschiedene Körper ist ein nicht flüchtiger, bitterer, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, das Assamar.

Noch leichter wird diese flüchtige gepaarte Essigsäure durch starke Basen zersetzt. Da nun der abgeschiedene Paarling, das Assamar, seinerseits wieder leicht durch basische Körper verändert wird, wie aus dem später folgenden Verhalten des Assamars hervorgeht, so erklärt sich nun sehr

leicht das Verhalten des Zuckeressigs zu Kali, Kalk und Bleioxyd.

Wird zu Zuckeressig, der noch eine kleine Menge Furfurol aufgelöst enthält, Kalilauge in Ueberschufs gesetzt, so färbt sich die gelbliche Flüssigkeit sogleich dunkler gelb; in kurzer Zeit erfolgt eine Trübung durch die Ausscheidung eines gelben Körpers, der sich nach und nach mit brauner Farbe in dem überschüssigen Kali wieder auflöst, und durch Säuren als eine rothbraune Substanz wieder abgeschieden wird.

Der durch Aether von Furfurol befreite Zuckeressig zeigt diese Erscheinung nicht. Er bleibt selbst bei starkem Ueberschufs an Kali vollkommen klar, nimmt aber eine gelbliche Farbe an. Bei dem Abdampfen dagegen färbt sich die Flüssigkeit tief braun, und Säuren scheiden alsdann eine braune Substanz in Flocken ab, ohne dafs aber die Flüssigkeit ganz entfärbt wird, da die braune Substanz sowohl in Wasser als Säuren in geringer Menge löslich ist.

Neutralisirt man den Zuckeressig genau mit Kali, so tritt bei dem Verdunsten eine ähnliche Zersetzung, jedoch nicht so vollständig ein.

Wird aber der Zuckeressig nur unvollständig mit Kali gesättigt, so färbt sich die Flüssigkeit bei dem Abdampfen nur wenig, und es scheidet sich dabei nur eine geringe Menge einer braunen Substanz ab.

Sättigt man den Zuckeressig vollständig mit Kalkhydrat, so trübt sich die gelbgefärbte neutrale oder richtiger schwach alkalische Kalklösung, da sie in diesem Falle etwas freies Kalkhydrat aufgelöst enthält, bei dem Verdampfen, indem sich eine gelbbraune Substanz abscheidet. Dampft man die Auflösung bis zur Trockne ein, so zeigt die wieder aufgelöste und filtrirte Kalkverbindung bei dem Abdampfen die gleiche Erscheinung.

Ist die Kalkverbindung schwach sauer, so tritt bei dem Abdampfen eine nur unbedeutende Zersetzung ein.

Wird der Zuckeressig mit Bleioxyd gesättigt, bis die Lösung Lackmuspapier nicht mehr röthet, so färbt sich die klare gelbliche Lösung bei dem Abdampfen braungelb. Darauf erfolgt eine Ausscheidung eines braungelben flockigen Körpers, der in dem Maafse, als die Verdunstung fortschreitet, sich vermehrt.

Ist die Bleilösung schwach sauer, so ist die Zersetzung bei dem Abdampfen nur unbedeutend.

Aus den beschriebenen Versuchen ergiebt sich nun, dafs die gepaarte Essigsäureverbindung durch starke Basen sehr leicht zersetzt wird. Der abgeschiedene Paarling, das Assamar, wird durch die freie Basis noch weiter verändert, nämlich in eine braune Substanz umgewandelt, die mit Kali eine leicht lösliche, mit Kalk und Bleioxyd dagegen eine schwer lösliche Verbindung eingeht.

Ich habe viele Versuche, jedoch ohne Erfolg, angestellt, diese gepaarte Essigsäure *) in reinem Zustand zu erhalten. Sie kann nur in vielem Wasser aufgelöst bestehen, und selbst da erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Aufbewahren eine theilweise Zersetzung.

Ebensowenig ist es mir bis jetzt gelungen, die Salze derselben rein darzustellen. Diese Salze lassen sich nämlich nicht von den rein-essigsauren Salzen trennen, da sie wie diese in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Zur Darstellung derselben wurde Zuckeressig mit der Base so gesättigt, dafs die Lösung noch deutlich sauer reagirte, und die erhaltene Auflösung unter der Luftpumpe neben concentrirter Schwefelsäure verdunstet.

Wird auf diese Art die Bleilösung abgedampft, so scheidet sich eine kleine Menge der braunen Substanz ab. Ist die Lösung bis zur Consistenz eines Syrups concentrirt, so kommen einige kleine gelbgefärbte Krystalle von essigsaurem

*) Dieselbe gepaarte Essigsäure ist im Holzessig enthalten.

Bleioxyd zum Vorscheine. Bei weiterem Verdunsten wird die Bleilösung immer dickflüssiger, klebrig, und trocknet zuletzt zu einer amorphen gelben Masse ein.

Erwärmt man diese trockene Bleiverbindung im Wasserbade, so wird sie weich, färbt sich braun, und löst sich nicht mehr vollständig in Wasser auf.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei dem Abdampfen des Kalksalzes. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt etwas essigsaurer Kalk. Das Uebrige trocknet zu einer amorphen, gelblichgefärbten Masse ein, welche, wenn sie über 100° C. erhitzt wird, erweicht, sich aufbläht und hierbei eine Zersetzung erleidet. Die weich gewordene Kalkverbindung löst sich unter Zurücklassung einer braunen Substanz mit tiefbrauner Farbe im Wasser auf.

D. Zuckertheer.

Mit dem Namen Zuckertheer habe ich den Rückstand bezeichnet, der bei der Destillation des rohen Zuckeressigs in der Retorte bleibt. Wie bereits im Vorhergehenden bemerkt wurde, scheiden sich bei der Destillation des rohen Zuckeressigs sowohl an den Wänden, als am Boden, braune und rothe Körper in geringer Menge ab. Diese sind Zersetzungsproducte, theils der flüchtigen Oele, theils des Assamars.

Bei der Destillation des rohen Zuckeressigs wurde, sobald $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Zuckeressigs abdestillirt waren, die Operation unterbrochen, die erkaltete, tief rothbraune, dickflüssige Flüssigkeit filtrirt, um so viel wie möglich die Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele abzuscheiden, und hierauf in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer so weit abdestillirt, bis das Thermometer auf 120° C. gestiegen war. Es destillirt hier noch viel Zuckeressig und zwar von stark saurem Geschmack ab. Der bei 120° C. bleibende braunrothe, bei dem

Erkalten ganz dickflüssige, Zuckertheer beträgt ungefähr 6 Procent des rohen Zuckeressigs.

Dieser concentrirte Zuckertheer besitzt einen intensiv bitteren und zugleich sauren Geschmack, weil die dickflüssige Substanz bei 120° C. noch freie und gepaarte Essigsäure zurückhält. Vermischt man denselben mit einer gröfseren Menge Wasser, so trübt er sich, und es scheidet sich ein rothbrauner Körper aus, der sich bei dem Umrühren zu einer weichen, rothbraunen Masse vereinigt, die sich am Boden des Gefäfses ansammelt. Die darüberstehende wässerige Flüssigkeit ist stark rothbraun gefärbt, schmeckt stark bitter und schwach sauer. Verdampft man dieselbe wieder auf ein kleines Volumen, so erhält man auf Zusatz von Wasser eine neue Menge der rothbraunen Substanz. Diese rothbraune Substanz ist die Ursache der Farbe des rohen Zuckeressigs.

Da dieselbe selbst wieder ein Zersetzungsproduct des in der wässerigen Flüssigkeit enthaltenen bitteren Körpers, des Assamars, ist, so will ich zuerst mit der Darstellung des Assamars beginnen.

Assamar.

Mit diesem Namen bezeichnet Reichenbach *) eine bittere Substanz, die sich bei dem Rösten verschiedener organischer Körper bildet. Diese Substanz ist nach dem von Reichenbach angegebenen Verhalten identisch mit dem bitteren Körper des Zuckertheers.

Man erhält das Assamar aus der wässerigen Flüssigkeit des Zuckertheers, wenn man dieselbe genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die stark gefärbte Flüssigkeit bei gelinder Wärme; am besten im Wasserbade, abdampft. Den stark gefärbten syrupartigen Rückstand kocht man nun mit

*) Diese Annalen XLIX, 1.

absolutem Alkohol aus, und vermischt den erkalteten alkoholischen Auszug mit dem mehrfachen Volumen Aether, und zwar so lange, als noch eine Trübung erfolgt. Durch den Aether wird das aufgelöste essigsaure Natron, sowie eine kleine Menge der noch aufgelösten rothbraunen Substanz abgeschieden. Die gelbbraune alkoholische und ätherische Lösung wird hierauf im Wasserbade abdestillirt, und der zurückbleibende braune Syrup mit wasserfreiem Aether behandelt. Derselbe löst sich bis auf einen kleinen Rückstand mit gelber Farbe in dem Aether auf. Die ätherische Lösung wird alsdann im Wasserbade abdestillirt, der zurückbleibende Syrup in wenig Wasser aufgelöst, von einer kleinen Menge einer weichen, gelbbraunen Substanz abfiltrirt, und die gelbe wässerige Lösung unter der Luftpumpe mit Hülfe der concentrirten Schwefelsäure verdunstet.

Das Assamar bleibt als ein gelbrother, ganz dickflüssiger, aber durchsichtiger Syrup zurück, der selbst, wenn er mehrere Wochen unter der Luftpumpe bleibt, nicht fest wird.

Das auf diese Art dargestellte Assamar enthält eine Spur Natron. Es ist daher besser, wenn man die wässerige Flüssigkeit des Zuckertheers mit fein geriebener Kreide, statt mit kohlensaurem Natron, in der Wärme neutralisirt nnd im Uebrigen wie oben verfährt.

Man kann auch das Assamar aus der mit kohlensaurem Natron oder Kalk neutralisirten wässerigen Flüssigkeit durch bloſses Schütteln mit Aether ausziehen.

Zum Sättigen der sauren Flüssigkeit kann man nicht Kalkbrei anwenden, weil das Assamar Kalk auflöst, und die gebildete Kalkverbindung bei dem Abdampfen sich zersetzt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur ganz dickflüssige Assamar wird in der Wärme etwas dünnflüssiger. Es beginnt jedoch über 120° C. sich zu zersetzen, färbt sich braungelb, und löst sich nicht mehr vollständig in Wasser auf.

Ich habe das Assamar nicht in fester Form erhalten können, selbst nicht, als nur wenige Tropfen auf einem Uhrglase mehrere Stunden einer Temperatur von 120 bis 140° C. ausgesetzt wurden. Wäre anhängendes Wasser die Ursache des flüssigen Zustandes, so hätte dasselbe bei dieser Temperatur entweichen müssen. Reichenbach erhielt das Assamar als einen dickflüssigen Syrup, von dem er eine kleine Menge bei vorsichtigem Erhitzen trocken und fest erhalten konnte. Nach meiner Erfahrung mufs bei diesem Austrocknen die Temperatur über 200° C. steigen, aber dann ist auch das Assamar verändert.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

I. 0,386 Grm. Assamar, auf einem Platinschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,777 Grm. Kohlensäure und 0,190 Grm. Wasser.

II. 0,305 Grm. derselben Substanz gaben 0,612 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.

III. 0,237 Grm. Assamar, von einer andern Darstellung, gaben 0,475 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

IV. 0,304 Grm. derselben Substanz gaben 0,609 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	54,81	54,70	54,65	54,62
Wasserstoff	5,44	5,43	5,38	5,33
Sauerstoff	39,75	39,87	39,97	40,05
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs das Assamar Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser enthält. Die einfachste Formel, welche man auf diese Zahlen berechnen kann, ist : $C_{20}H_{11}O_{11}$.

20	Aeq.	Kohlenstoff	1500,00	54,78
11	„	Wasserstoff	137,50	5,03
11	„	Sauerstoff	1100,00	40,19
			2737,50	100,00.

Das Assamar ist sehr hygroscopisch; es läfst sich nicht vermeiden, dafs dasselbe während dem Wiegen und dem Einbringen in die Verbrennungsröhre etwas Wasser anzieht. Daher rührt wohl der kleine Ueberschufs an Wasserstoff, den die Analyse giebt. Vielleicht aber ist derselbe in der nicht vollkommenen Reinheit des Assamars zu suchen. Ich habe nämlich das Assamar immer nur als einen gelb gefärbten Syrup erhalten. Es scheint mir nun wenig wahrscheinlich, dafs dem ganz reinen Assamar diese Farbe zukomme. Das reine Assamar dürfte wahrscheinlich ein ganz farbloser Syrup seyn, und die gelbe Farbe des hier beschriebenen Assamars von einer kleinen Menge eines Zersetzungsproducts desselben herrühren. Ich habe versucht, die wässerige Lösung des Assamars mittelst Thierkohle zu entfärben, jedoch ohne Erfolg. Wenig Kohle äufsert keine Wirkung; viel Kohle nimmt das Assamar ganz auf, wie bereits Reichenbach gefunden hat.

Das Assamar ist der abgeschiedene, aber wahrscheinlich bereits umgeänderte Paarling der Essigsäure. Dieser Paarling dürfte zu dem Assamar in derselben Beziehung stehen, wie Aethyloxyd zu Alkohol, oder Lipyloxyd zu Glycerin.

Die wässerige Lösung des Assamars ist neutral; sie reducirt unter Zusatz von Ammoniak bei dem Erwärmen salpetersaures Silberoxyd. Mit saurem chromsaurem Kali färbt sie sich bei dem Kochen braun. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt das Assamar keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak erfolgt ein gelblich weifser Niederschlag, der in einer grofsen Menge Wasser sich wieder auflöst. Es ist mir defshalb bis jetzt nicht möglich gewesen, das Aequivalent des Assamars zu bestimmen.

Bei dem Erhitzen wird das Assamar zuerst dünnflüssiger, hierauf bläht es sich auf, und liefert bei stärkerem Erhitzen ganz dieselben Producte unter denselben Erscheinungen, wie der Zucker.

In Betreff des Verhaltens des Assamars zu Säuren und Alkalien weichen meine Beobachtungen von denen Reichenbach's ganz ab. Nach Reichenbach ist Salzsäure sowie Kali wirkungslos auf Assamar. Nur unreines Assamar soll mit Kali eine dunklere Farbe annehmen.

Nach meinen Versuchen dagegen wird das Assamar sowohl durch Säuren, als Alkalien sehr leicht zersetzt.

Das Assamar löst Kalkhydrat auf; bei dem Erwärmen wird die Lösung stärker gefärbt, und bei dem Verdunsten scheidet sich ein braungelber Körper in Verbindung mit Kalk ab. Hieraus erklärt sich nun leicht das Verhalten des mit Kalkhydrat vollständig gesättigten Zuckeressigs bei dem Abdampfen.

Eine wässerige Lösung des Assamars färbt sich bei dem Vermischen mit Kali sogleich dunkler, bei dem Erhitzen bis zum Kochen tief rothbraun. Säuren scheiden aus der erkalteten Flüssigkeit einen braunen Körper ab, der sich in einer grofsen Menge Wasser vollständig mit braungelber Farbe auflöst. Noch leichter ist derselbe in Weingeist löslich. Vermischt man dagegen die heifse alkalische Lösung mit einem Ueberschufs an Salzsäure, so ist der abgeschiedene Körper fast unlöslich in Weingeist, und löst sich nur schwierig vollständig in verdünnter Kalilauge auf. Kocht man diesen braunen Körper mit verdünnter Salzsäure, so nimmt er eine dunkelbraune Farbe an, und es löst sich alsdann nur eine kleine Menge desselben in verdünntem kochendem Kali auf. Die Farbe des Körpers wird um so dunkler, je länger man kocht, und je concentrirter die Salzsäure ist.

Bei einem solchen Versuche wurde das Kochen in einem Kolben, der mit einer Liebig'schen Kühlröhre verbunden war, 2½ Stunden fortgesetzt. Es bildet sich hierbei eine kleine Menge Ameisensäure, sowie eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Oels, das den characteristischen Geruch des feinen Rums besitzt. Der erhaltene braune Körper wurde nun auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschwasser hatte, selbst nachdem das Auswaschen lange Zeit fortgesetzt wurde, stets eine gelbliche Farbe. Der braune Körper wurde hierauf mit verdünnter Kalilauge in der Wärme behandelt. Derselbe quoll hierbei auf. Die abfiltrirte Kalilösung war tiefbraun gefärbt, und schied auf Zusatz von Salzsäure braune Flocken ab, die sich aber bei dem Auswaschen mit Wasser gröfstentheils mit braungelber Farbe auflösten. In Weingeist waren diese Flocken ziemlich leicht mit rothbrauner Farbe löslich. Ich erhielt diesen Körper nur in so geringer Menge, dafs es nicht möglich war, eine Analyse desselben vorzunehmen.

Der durch die Behandlung mit Kali aufgequollene braune Körper löste sich bei dem Auswaschen in sehr geringer Menge mit schwach gelber Farbe auf. Das Auswaschwasser reagirte stets alkalisch, selbst nachdem das Auswaschen 4 Tage lang abwechselnd mit kaltem und kochendem Wasser fortgesetzt, und auf diese Art eine kleine Menge von ungefähr 20 Grm. des braunen Körpers mit 8 Mafs destillirten Wassers behandelt worden war. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dafs der braune aufgequollene Körper eine in Wasser schwer lösliche Kaliverbindung war. Behandelt man denselben mit verdünnter Salzsäure, so nimmt er seinen früheren Zustand wieder an. Die abfiltrirte Salzsäure hinterläfst nach dem Verdunsten Chlorkalium. Nach dieser Behandlung mit verdünnter Salzsäure läuft das Auswaschwasser vollkommen farblos ab. Der braune Körper hält nun hartnäckig Salzsäure zurück,

und mufs lange Zeit mit kochendem Wasser ausgewaschen werden.

Der vollkommen ausgewaschene Körper besitzt nach dem Trocknen eine schöne braune Farbe. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol. In feuchtem Zustand röthet derselbe Lackmuspapier. Mit Kali oder Ammoniak übergossen, nimmt er diese Basen auf, und löst sich alsdann in geringer Menge in Wasser.

Der braune Körper ist nach seinem ganzen Verhalten eine in Wasser unlösliche Säure, deren Salze, selbst die mit alkalischer Basis, in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

0,285 Grm. dieses braunen Körpers, bei 100° C. getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, 0,640 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

				berechnet	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	900	61,53	61,36
5	„	Wasserstoff	62,5	4,27	4,60
5	„	Sauerstoff	500,00	34,20	34,04
			1462,50	100,00	100,00.

Da der Körper Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser enthält, so läfst sich seine Bildung aus dem Assamar : $C_{20}H_{11}O_{11}$ durch das Austreten der Elemente des Wassers erklären.

Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre giebt dieser Körper die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation organischer Körper.

Salzsäure für sich bewirkt eine ähnliche Zersetzung des Assamars. Kocht man eine Auflösung des Assamars mit verdünnter Salzsäure, so entsteht eine geringe Menge Ameisensäure, sowie eine sehr geringe Menge des oben erwähnten flüchtigen Oels.

Der hierbei erhaltene braune Körper zeigt bei dem Auswaschen mit Wasser, bei der Behandlung mit verdünntem

kochendem Kali, die gleichen Erscheinungen wie der so eben beschriebene braune Körper.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,723 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	64,63
Wasserstoff	4,58
Sauerstoff	30,79
	100,00.

Nimmt man stärkere Salzsäure, so erhält man den braunen Körper von dunklerer Farbe.

0,270 Grm. dieses Körpers gaben 0,651 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Kohlenstoff	65,72
Wasserstoff	4,52
Sauerstoff	29,76
	100,00.

Diese letzte Analyse stimmt ganz mit den Analysen von Mulder über das Ulmin überein. Mulder fand für das Ulmin aus Zucker :

Kohlenstoff	65,27	65,64	65,44
Wasserstoff	4,52	4,50	4,38
Sauerstoff	30,21	29,86	30,18
	100,00	100,00	100,00.

Mulder berechnet hierauf die Formel : $C_{40}H_{16}O_{14}$.

Aus dem Angeführten ergiebt sich nun, dafs das Assamar bei dem Kochen mit verdünnten Säuren dieselben Zersetzungsproducte liefert, wie der Zucker.

Kocht man eine Auflösung von Zucker mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so enthält die abdestillirte Flüssigkeit eine kleine Menge Ameisensäure. Die Menge der Ameisensäure, die sich hier bildet, ist nur gering; denn das

bei dem Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure abdestillirte Wasser hat einen kaum merklich sauren Geschmack. Die saure Reaction verschwindet schon auf Zusatz von wenig Kalilauge. Bei einem Versuche mit 100 Grammen Zucker, die mit verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden lang im schwachen Kochen erhalten wurden, war die Menge der gebildeten Ameisensäure nicht 0,5 Grm.

Der hierbei erhaltene braune Körper besitzt je nach der Menge und der Concentration der angewandten Salzsäure oder Schwefelsäure eine hellere oder dunklere braune Farbe. Bei dem Behandeln mit verdünntem kochendem Kali löst sich bald mehr, bald weniger auf. Aus der tiefbraun gefärbten alkalischen Lösung scheiden Säuren braune Flocken ab, die bei dem Auswaschen mit Wasser sich theilweise leicht lösen. Das Auswaschwasser läuft bald mehr, bald weniger stark gelbgefärbt ab. Die voluminöse Substanz, welche noch zurückbleibt, wenn die freie Salzsäure oder Schwefelsäure ausgewaschen ist, löst sich vollständig in Weingeist mit braunrother, manchmal aber auch mit tief schwarzbrauner Farbe auf. Die weingeistige Lösung reagirt schwach sauer. Bei dem Trocknen schwindet diese voluminöse Substanz sehr stark, so dafs die ganze Menge nach dem vollständigen Trocknen manchmal nicht 1 Grm. beträgt. Die gröfste Menge dieser in Kali löslichen Substanz, die ich bei mehrstündigem Kochen von 100 Grm. Zucker mit verdünnter Salzsäure erhielt, betrug 2,5 Grm. Nach dem vollständigen Trocknen hat diese Substanz eine braunschwarze Farbe; dieselbe löst sich jetzt nicht mehr vollständig in Weingeist.

Bei dem Kochen dieser getrockneten schwarzbraunen Substanz mit Weingeist ist der erste Auszug sehr stark braunroth gefärbt, die folgenden sind es immer weniger. Es bedurfte jedoch 1½ Pfund Weingeist, um die 2½ Gramme des braunschwarzen Körpers vollständig an in Weingeist löslicher

Substanz zu erschöpfen. Es blieb nun ein braunschwarzer Körper von nicht ganz einem Gramm zurück. Dieser Körper löst sich mit braunschwarzer Farbe in verdünntem Kali auf. Derselbe ist ganz unlöslich in Wasser, röthet aber feuchtes Lackmuspapier.

Aus dem Angeführten ergiebt sich nun, dafs der Theil des braunen Körpers, welcher in Kali löslich ist, und welchen Mulder mit Ulminsäure bezeichnet, nichts weniger als eine einfache, sondern im Gegentheil eine sehr gemengte Substanz ist.

Derselbe besteht aus verschiedenen braunrothen, in Weingeist ungleich löslichen Substanzen, sowie einem braunschwarzen Körper, der, nach dem vollständigen Austrocknen im Wasserbade, in Weingeist unlöslich wird.

Ich habe diese in Weingeist löslichen Substanzen in zu geringer Menge erhalten, um damit eine vollständige Untersuchung vornehmen zu können. Nach den Versuchen, die ich damit angestellt habe, ist der in Weingeist leicht lösliche Theil derselben identisch mit dem rothbraunen Körper, der aus dem Zuckertheer bei dem Vermischen mit Wasser abgeschieden wird. Wie später gezeigt werden wird, entsteht dieser rothbraune Körper aus dem Assamar, wenn die Elemente des Wassers und der Ameisensäure austreten. Die Bildung desselben aus dem Zucker läfst sich auf ähnliche Weise ableiten. Der braunschwarze Körper enthält nach der folgenden Analyse Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten.

0,285 Grm. dieses Körpers gaben 0,653 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,37
Wasserstoff	4,24
Sauerstoff	33,39
	100,00.

Die einfachste Formel, die man auf dieses Resultat hin berechnen kann, ist : $C_5H_2O_2$, oder ein Mehrfaches derselben.

5 Aeq.	Kohlenstoff	375	62,20
2 „	Wasserstoff	25	4,16
2 „	Sauerstoff	200	33,34
		600	100,00.

Dieser Körper entsteht bei den verschiedenen Darstellungen in ungleicher Menge. Defshalb ist auch der in Kali lösliche Theil des braunen Körpers bald heller, bald dunkler gefärbt.

Mulder bezeichnet nun dieses offenbare Gemenge, je nachdem es eine hellere oder dunklere Farbe besitzt, mit Ulminsäure oder Huminsäure, und trocknet dasselbe für die Analysen bald bei 195° C., bald bei 140° C.

Aber wie viele organische Körper lassen sich wohl einer Temperatur von 195° C. aussetzen, ohne dafs sie eine Veränderung erleiden ? !

Der in verdünntem kochendem Kali unlösliche braune Körper, oder richtiger, die in Wasser fast unlösliche Kaliverbindung desselben, wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, und der abgeschiedene braune Körper mit kochendem Wasser ausgewaschen. Derselbe röthet im feuchten Zustand Lackmuspapier. Er hat ungefähr die gleiche braune Farbe, wie der aus dem Assamar erhaltene.

Die Analysen lieferten folgende Resultate :

I. 0,287 Grm. dieses Körpers, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,675 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

II. 0,247 Grm. Substanz, von einer andern Darstellung, gaben 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,094 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,14	64,57
Wasserstoff	4,05	4,22
Sauerstoff	31,81	31,21
	100,00	100,00.

Nach diesen Analysen würde der braune Körper Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten. Diese zwei Analysen stimmen zwar ziemlich unter sich, dagegen nicht mit den Analysen des braunen, aus dem Assamar erhaltenen Körpers überein. Dieselben kommen am Nächsten der Analyse von Mulder über das Humin, welche in 100 Theilen gab :

Kohlenstoff	64,67
Wasserstoff	4,32
Sauerstoff	31,01
	100,00.

Zur besseren Uebersicht will ich noch die, nach den neuen Aequivalenten ungerechneten, Analysen von Stein über einen blauschwarzen durch Kochen von Zucker mit concentrirter Salzsäure erhaltenen Körper anführen.

Stein *) erhielt in 4 Analysen, wofür die Substanz bei 140° C. getrocknet wurde :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	63,27	63,54	63,81	63,83
Wasserstoff	4,59	4,73	4,72	4,79
Sauerstoff	32,14	31,73	31,57	31,38.

Aus den angeführten Analysen ergiebt sich, wie schwierig es ist, durch Kochen von Zucker oder Assamar einen Körper von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Der Grund ist wohl folgender :

---

*) Diese Annalen, XXX, 85.

Das Assamar und der Zucker erleiden bei dem Kochen mit Säuren zwei verschiedene Zersetzungen. Die Hauptzersetzung beruht darin, dafs aus dem Zucker Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser austreten. Aus dem Zucker bildet sich zuerst die Glucinsäure : $C_8H_5O_5$; aus dieser die Apoglucinsäure : $C_{18}H_{10}O_{10}$ *). Bei fortgesetztem Kochen entstehen zuletzt zwei braune Körper von verschiedener Farbe, die beide Säuren sind. Der eine, welcher nur in geringer Menge entsteht, geht mit Kali eine in Wasser leichtlösliche, der andere eine fast unlösliche Verbindung ein.

Aufser dieser Hauptzersetzung beobachtet man noch eine zweite untergeordnete, in der Bildung von Ameisensäure und einem rothbraunen, in Weingeist löslichen Körper. Letzterer enthält mehr Wasserstoff, als nothwendig wäre, mit dem Sauerstoff Wasser zu bilden; derselbe wird aber bei fortgesetztem Kochen durch die Säure wieder verändert, und geht zuletzt in einen Körper über, der in Weingeist und Kali unlöslich ist. Er läfst sich alsdann von dem braunen Körper, der ersten Zersetzung des Zuckers angehörend, nicht mehr trennen. Man erhält daher bei dem Kochen von Assamar oder Zucker mit Säuren fast immer gemengte braune Körper, bei jedem Versuche von etwas verschiedener Farbe, bei denen Wasserstoff und Sauerstoff nicht mehr zu gleichen Aequivalenten gefunden werden. Das Mengenverhältnifs, in welchem diese Körper erhalten werden, hängt nun von dem Verhältnifs ab, in welchem Assamar oder Zucker mit Wasser, Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt werden, sowie von der Dauer des Versuchs.

Es scheint mir aus den verschiedenen Analysen hervorzugehen, dafs dem braunen Körper, welcher der Haupt-

*) Diese Formel stimmt mit den Analysen von Mulder besser überein, als die von demselben angenommene : $C_{18}H_{11}O_{10}$.

zersetzung des Zuckers angehört, die Formel : $C_8H_3O_3$, oder vielleicht : $C_{24}H_9O_9$ zukomme. Nach dieser wäre die Zusammensetzung des braunen Körpers in 100 Theilen folgende :

24 Aeq.	Kohlenstoff	1800,00	64,00
9 „	Wasserstoff	112,50	4,00
9 „	Sauerstoff	900,00	32,00
		2812,50	100,00.

Mulder unterscheidet bekanntlich zwei derartige Körper, einen braunen, das Ulmin, und einen schwarzen, das Humin. Nach demselben soll das Ulmin, bei dem Kochen mit verdünnten Säuren, Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und in Humin übergehen.

Nach dieser Ansicht von Mulder müfste der Körper zu dem Sauerstoff ein eben so grofses Vereinigungsbestreben haben, wie Eisenoxydulhydrat oder reducirter Indigo. Allein dann müfste dieser braune Körper in dem fein vertheilten Zustand, in dem man ihn gewöhnlich erhält, sich auch bei dem Auswaschen oder bei dem Trocknen an der Luft oxydiren, und hierbei seine braune Farbe in eine schwarze umändern. Aber weder Mulder, noch ich, haben eine solche Oxydation beobachtet.

Es verhält sich mit diesem Körper, wie mit vielen andern. Man erhält denselben manchmal in einem mehr aufgelockerten, manchmal in einem mehr dichteren Zustand, wodurch die hellere oder dunklere Farbe bedingt wird.

Mulder hält die braunen und braunschwarzen Körper, welche Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Substanzen sind, für identisch mit den Körpern, die aus der Zersetzung des Zuckers durch Säuren entstehen. Mulder nimmt an, der Stickstoff derselben sey als Ammoniak vorhanden. Allein in diesem Falle müfste denselben durch Salzsäure wohl aller Stickstoff entzogen werden können. Dieses ist aber nach Mulder nicht der Fall.

Jedenfalls giebt es eine grofse Anzahl von braunen, stickstofffreien und stickstoffhaltigen Körpern, die aber in ihrem speciellen Verhalten grofse Verschiedenheit zeigen, wodurch sich auch die verschiedenen, einander oft widersprechenden Angaben über das Verhalten des sogenannten Humus oder der Humussäure erklären.

Oben wurde angegeben, dafs der braune Körper sich wie eine Säure verhalte, und mit dem Kali eine fast unlösliche Verbindung eingehe. Ich habe nun einige Versuche angestellt, um zu sehen, wie viel Basis der braune Körper aufzunehmen vermöge.

Es wurde eine kleine Menge, ungefähr 0,5 Grm., des braunen Körpers, der aus dem Zucker dargestellt und von dem die Analyse II gemacht wurde, mit verdünntem Kali übergossen, und die hierdurch etwas aufgequollene Masse auf einem Filter mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur längere Zeit ausgewaschen. Die erhaltene Kaliverbindung wurde zuerst unter der Luftpumpe und zuletzt im Wasserbade ausgetrocknet. Nach dem Trocknen sieht dieselbe fast schwarz aus. Bei der Analyse ergab sich 14,05 pC. Kali. Bei einem anderen Versuch wurde das Auswaschen noch länger fortgesetzt, und es fand sich jetzt nur 11,75 pC. Kali.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs der braune Körper eine ziemliche Menge Kali bindet, dafs aber die Kaliverbindung bei dem Auswaschen in eine in Wasser schwerlösliche basische, und eine zurückbleibende saure, zersetzt wird. Das Auswaschwasser läuft auch beständig schwach gelblich gefärbt ab. Bei Anwendung von kochendem Wasser ist dasselbe stärker gefärbt.

Im Falle nun dieser braune Körper, oder auch andere, welche in ihrem Verhalten zu den Alkalien mit diesem übereinstimmen, in der Ackererde vorhanden sind, so scheint mir ihre Wirksamkeit vielleicht in Folgendem zu beruhen :

Diese Körper binden einerseits das Ammoniak, welches in der Luft und im Regenwasser enthalten ist, sowie aus der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen entsteht, indem sie eine im Wasser sehr schwerlösliche Verbindung damit eingehen; anderseits verhindern sie das Auswaschen der in der Ackererde enthaltenen löslichen Kali- und Natronsalze, da sie sich nicht blofs mit den reinen Alkalien verbinden, sondern auch die Salze derselben mit schwachen Säuren zersetzen.

Die Verwandtschaft des braunen Körpers, der aus dem Zucker erhalten wurde, zu den Alkalien ist so grofs, dafs das gewöhnliche phosphorsaure Natron theilweise zersetzt wird. Uebergiefst man nämlich den braunen Körper mit einer sehr verdünnten Lösung von phosphorsaurem Natron, so reagirt die Flüssigkeit nach einiger Zeit sauer. Der gröfste Theil des phosphorsauren Natrons wird hierbei von dem braunen Körper zurückgehalten, ähnlich wie verschiedene lösliche Salze von der Kohle; denn die verdünnte, schwach saure Lösung des phosphorsauren Natrons, welche von dem braunen Körper abfiltrirt wurde, gab mit essigsaurem Bleioxyd nur noch eine schwache Trübung, während eine gleiche Menge der Lösung von phosphorsaurem Natron, welche nicht mit dem braunen Körper in Berührung kam, mit essigsaurem Bleioxyd einen geringen Niederschlag gab. Setzt man zu dem mit einer verdünnten Lösung von phosphorsaurem Natron übergossenen braunen Körper reinen phosphorsauren Kalk, so enthält die abfiltrirte, schwach sauer reagirende Flüssigkeit eine Spur Kalk aufgelöst; sie giebt nämlich mit oxalsaurem Ammoniak nach einiger Zeit eine schwache Trübung.

Die hier entwickelte Ansicht, nach welcher die braunen Körper, welche man gewöhnlich mit dem Wort Humussubstanz bezeichnet, gleichsam die Sammler der Alkalien wären, um diese den Pflanzen in sehr verdünntem Zustand zuzuführen, gründet sich *nur* auf einige Versuche, die ich mit dem braunen

Körper, der ein Zersetzungsproduct des Zuckers ist, vorgenommen habe. Der Leser mag dieser Ansicht fürs Erste keine gröfsere Tragweite geben, als sie es nach diesen Versuchen verdient.

Nach dieser Abschweifung wollen wir nun wieder zu dem Zuckertheer zurückkehren.

Rothbraune Substanzen.

Bei der Destillation des rohen Zuckeressigs setzen sich sowohl an den Wänden wie am Boden der Retorte rothbraune Körper ab. Diese sind in Weingeist und verdünntem Kali theils leicht-, theils schwerlöslich. Es sind theils Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele, des Furfurols u. s. w., theils des Assamars.

Ein anderer Theil von rothbraunen Körpern wird aus dem bei der Destillation des rohen Zuckeressigs bleibenden Rückstand, dem Zuckertheer, bei dem Vermischen mit Wasser, in Form einer weichen rothbraunen Masse abgeschieden.

Die weiche Beschaffenheit rührt zunächst von eingeschlossenem Assamar her; denn kocht man die weiche Masse mit einer gröfseren Menge Wasser, so nimmt dieses einen bitteren Geschmack an, und die in der Wärme ganz weiche Substanz wird bei dem Erkalten fest. Dieselbe hat alsdann mehr eine braune, als rothe Farbe. Sie ist leicht brüchig, und giebt bei dem Zerreiben ein rothbraunes Pulver.

Diese Substanz besteht aus einem braunrothen, in Aether löslichen Harze, und einem rothbraunen, in Aether unlöslichen, in Weingeist ziemlich leicht löslichen Körper.

Das braunrothe Harz wird nur in geringer Menge erhalten (aus dem Zuckertheer von 2 bis 3 Pfund Zucker nur 2 Decigrammme). Dasselbe hat die gröfste Aehnlichkeit mit dem in Aether löslichen Harze, das bei der Einwirkung von Kali auf das zwischen 100 und 160° C. destillirende Oel entsteht. Es

schmilzt bei dem Erwärmen sehr leicht; längere Zeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, wird es unter Verlust von Wasser fest. Sowie es aber wieder mit Wasser gekocht wird, nimmt es wieder Wasser auf, und schmilzt.

Der in Aether unlösliche, in Weingeist lösliche, rothbraune Körper erweicht nicht mehr in kochendem Wasser, löst sich aber in geringer Menge darin auf. Die weingeistige Lösung hat eine schöne rothbraune Farbe, sie röthet Lackmuspapier, und giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen gelbbraunen Niederschlag. Auch dieser Körper wird nur in kleiner Menge erhalten (aus dem Zuckertheer von 2 bis 3 Pfund Zucker nur 1 bis 2 Gramme). Man erhält von diesem Körper um so mehr, je weiter der Zuckertheer abdestillirt wird. Hieraus, sowie aus den folgenden Analysen, die jedoch kein übereinstimmendes Resultat lieferten, wird ersichtlich, dafs dieser rothbraune Körper ein Zersetzungsproduct des Assamars ist. Für die Analysen wurde der rothbraune Körper in Weingeist gelöst, diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der rückständige Körper bei 100° C. getrocknet, und mit Kupferoxyd unter Anwendung von Sauerstoffgas verbrannt. Zu jeder der folgenden Analysen diente eine Substanz von anderer Gewinnung.

I. 0,261 Grm. gaben 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

II. 0,242 Grm. gaben 0,547 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.

III. 0,283 Grm. gaben 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

IV. 0,205 Grm. gaben 0,455 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser.

V. 0,288 Grm. gaben 0,655 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

VI. 0,264 Grm. gaben 0,609 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

VII. 0,307 Grm. gaben 0,712 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	61,03	61,63	60,01	60,51	62,04	62,62	63,40
Wasserstoff	5,44	5,33	5,05	5,03	5,05	4,96	5,13
Sauerstoff	33,53	33,04	34,94	34,46	32,91	32,42	31,47.

Aus diesen Analysen ergiebt sich wenigstens, dafs der Körper aus dem Assamar entstanden ist, durch Ausscheidung von Wasser und Ameisensäure.

Derselbe Körper wird auch bei dem Kochen von Zucker oder Assamar mit verdünnter Salzsäure in geringer Menge erhalten.

Er findet sich im Holzessig und Holztheer; er ist nämlich diejenige Substanz des Holztheers, welche man saures Brandharz nennt.

Der Holzessig wie der Zuckeressig verdanken hauptsächlich diesem Körper ihre eigenthümliche Farbe.

Bei dem Erhitzen wird dieser braunrothe Körper weich, und giebt die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation organischer Körper.

In verdünntem Kali ist derselbe leicht löslich; Säuren scheiden ihn wieder unverändert ab.

Kocht man denselben mit verdünnter Salzsäure, so wird er verändert, und geht zuletzt in einen braunen Körper über, der sich nicht mehr in Kali auflöst. Dieses Verhalten ist wohl die Ursache, dafs keine übereinstimmenden Analysen erhalten werden konnten.

Nach der Kenntnifs der im Vorhergehenden beschriebenen Körper wird es mir nun leicht seyn, eine einfache Erklärung

über sämmtliche Erscheinungen bei der trockenen Destillation des Zuckers zu geben.

Die Körper, die sich hier bilden, sind ihrer Zusammensetzung nach sehr einfach. Sie haben, mit Ausnahme der wahrscheinlich durch eine secundäre Zersetzung entstandenen flüchtigen Flüssigkeiten, wie das Aceton, die Zersetzungsproducte desselben, die flüchtigen Oele, die bis 160° C. überdestilliren, noch die Zusammensetzung des Zuckers. Sie enthalten nämlich Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten.

Die wichtigsten Körper, welche bei der Destillation des Zuckers entstehen, sind aufser dem Wasser und der zurückbleibenden Kohle : die Furfuröle : $C_{15}H_{6}O_{6}$, Essigsäure : $C_{4}H_{4}O_{4}$, sowie die gepaarte Essigsäure, deren abgeschiedener Paarling als Assamar : $C_{20}H_{11}O_{11}$, vielleicht : $C_{20}H_{10}O_{10} + HO$, erhalten wird.

Die Hauptzersetzung, die der Zucker erleidet, beruht demnach in einer Ausscheidung von Wasser und Bildung von flüchtigen Körpern, die man als Kohlehydrate betrachten kann.

Verfolgen wir nun den Procefs der Zersetzung des Zuckers, wie er nach und nach bei steigender Temperatur vor sich geht. Der Zucker geht zuerst, wenn er über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, bei einer Temperatur von 210 bis 220° C., unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser, in Caramel : $C_{12}H_{9}O_{9}$ über.

Steigert man die Temperatur im Oelbad auf 250° C., so destillirt unter starkem Aufblähen, das von dem Entweichen des Wasserdampfes aus dem dickflüssigen geschmolzenen Caramel herrührt, schwach saures Wasser mit etwas Furfurol über. Es entweicht jedoch bei dieser Temperatur kein permanentes Gas. Der Rückstand des Zuckers, der einer Temperatur von 250° C. ausgesetzt war, ist noch gröfstentheils mit dunkler Farbe in Wasser löslich (Caramel). Der in Wasser unlösliche Theil hat eine schwarze Farbe, ist aufgebläht,

in Weingeist unlöslich, und nur in sehr geringer Menge löslich in Kalilauge.

Ich will diesen Körper, zum Unterschied von andern ähnlichen schwarzen Substanzen, *Caramelan* nennen.

0,300 Grm. dieses Körpers gaben 0,606 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden
24 Aeq.	Kohlenstoff	1800,00	55,17	55,09
13 „	Wasserstoff	162,50	4,98	5,14
13 „	Sauerstoff	1300,00	39,85	39,77
		3262,50	100,00	100,00.

Bei der Bildung des Caramelans aus dem Caramel treten 5 Aeq. Wasser aus 2 Aeq. Caramel :

$$C_{24}H_{18}O_{18} = C_{24}H_{13}O_{13} + 5\,HO.$$

Erhöht man die Temperatur von 250 auf 300° C., so ist die Umwandlung des Caramels in Caramelan vollständiger. Zugleich beginnt aber auch schon die Zersetzung des Caramelans, und die Bildung von Furfurol, Essigsäure, der gepaarten Essigsäure, nebst Wasser. Die Bildung dieser Körper nimmt bei weiterem Erhitzen zu.

Es tritt also aus dem Caramelan Wasserstoff und Sauerstoff, theils als Wasser, theils in Verbindung mit Kohlenstoff, als Furfurol, Essigsäure, nebst dem Paarling, aus. Dadurch mufs nun das Caramelan in immer kohlenstoffreichere Körper übergehen. Dies geht nun so lange fort, bis die Temperatur zum Glühen gestiegen ist.

Hier bewirkt nun die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff die Bildung von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen *).

---

*) Ich werde auf diese Gasart in einer folgenden Abhandlung wieder zurückkommen.

Wäre es möglich, den Versuch nur mit einem oder mehreren Atomen Zucker anzustellen, so dürfte erst gegen das Ende der Destillation die Entwickelung der Gasarten eintreten. Wenn aber, wie gewöhnlich, eine gröfsere Menge Zucker destillirt, so ist der Procefs wegen der ungleichen Vertheilung der Wärme nicht mehr so ganz regelmäfsig. Das Aufblähen des sich zersetzenden Zuckers läfst sich nicht ganz vermeiden, wenn man auch gleich durch sehr langsames Erhitzen bei dem Beginn der Destillation dasselbe ziemlich vermindern kann. In Folge des schlechten Wärmeleitungsvermögens beginnt am Boden der Destillirblase schon die Endzersetzung, während die nach oben getriebene Masse sich erst in der mittleren befindet.

Es wirft sich nun die Frage auf : wie entsteht der Theer, und wie kommt es, dafs unter den Destillationsproducten des Zuckers sich Körper finden, die sich nicht mehr unzersetzt verflüchtigen? Unter Theer versteht man gewöhnlich die dickflüssige Masse, welche sich aus der bei der Destillation organischer Substanzen erhaltenen wässerigen Flüssigkeit in der Ruhe abscheidet.

Der Theer *), welcher sich bei der Destillation des Zuckers bildet, ist eigentlich nur Furfurol, das durch aufgelöste Zersetzungsproducte des Furfurols dunkel gefärbt und dickflüssig ist.

Der Holztheer ist schon mehr gemischt.

Die Bildung des Theers, oder der nicht flüchtigen Körper desselben, läfst sich leicht einsehen, wenn man den Vorgang bei der Destillation des Zuckers genauer betrachtet. In der sich zersetzenden Masse ist die Temperatur jedenfalls gerin-

*) Ich habe oben bei dem Zuckertheer, in Ermangelung eines anderen passenden Ausdrucks, das Wort Theer noch in einer andern Bedeutung gebraucht.

ger, als die Temperatur der umgebenden Wände, da ja die von diesen zugeführte Wärme zur Zersetzung verwendet, und bei dem Verdampfen der flüchtigen Producte gebunden wird. Sowie aber diese flüchtigen Producte aufsteigen, und mit den freien, gleichfalls erhitzten Seitenwänden, oder dem erhitzten oberen Theil des Destillirapparats in Berührung kommen, so erleiden dieselben hier theilweise eine neue Zersetzung. Die veränderten Körper haben aber nicht Zeit, sich vollständig abzusetzen, da sie in dem fein zertheilten Zustand, worin sie sich befinden, durch die grofse Menge des aufsteigenden Wasserdampfes mit fortgerissen werden, und sich erst bei der Condensation des Wasserdampfes verdichten. Nur wenn zugleich eine grofse Menge permanenter Gasarten sich entwickelt, und die Kühlvorrichtung nicht lang genug ist, so entweichen mit diesen Gasarten feste uud flüssige Körper im fein zertheilten Zustande, und machen dieselben rauchig.

Die flüssigen und festen nicht flüchtigen Körper, welche man im Zuckeressig, dem Holzessig und Holztheer findet, destilliren demnach nicht über, sondern werden auf mechanische Weise durch den Wasserdampf und die Gasarten übergeführt.

Es mufs sich also nach dieser Erklärung um so mehr Theer bilden, oder die durch die erste Einwirkung der Wärme entstandenen Körper müssen auf secundäre Weise um so mehr zersetzt werden, je heifser die Seitenwände, sowie der obere Theil des Destillationsgefäfses sind.

Es erklärt sich hieraus leicht, warum bei der Destillation des Zuckers in einer kupfernen Destillirblase, wo die Wärme hauptsächlich nur von unten wirkt, sich weniger Theer und zwar von einfacher Zusammensetzung bildet, als bei der Destillation des Holzes in eisernen Cylindern.

Dafs diese Erklärung richtig ist, sieht man ganz gut, wenn man eine kleine Menge einer organischen Substanz in einer Glasröhre erhitzt; denn unmittelbar über der sich zer-

setzenden Substanz sind die Dämpfe noch ganz farblos und durchsichtig.

In einer folgenden Abhandlung, die wahrscheinlich in einem der nächsten Hefte dieser Annalen erscheinen wird, werde ich auf die Producte der Destillation des Holzes, den Holzessig und Holztheer, zurückkommen, und in denselben die Erfahrungen mittheilen, die ich seither über die Gewinnung der Essigsäure aus Holzessig, und die Darstellung des Kreosots aus Holztheer gemacht. Ich hoffe über sämmtliche Erscheinungen bei der Destillation des Holzes eine ebenso einfache Erklärung abgeben zu können, wie über den Vorgang bei der Zersetzung des Zuckers durch die Wärme.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Freiburg;

mittgetheilt von Dr. *v. Babo.*

III. *Analyse eines bei Wolfach im Kinzigthal vorkommenden Oligoklases;*

von Julius Moser aus Bruchsal.

Von Hrn. Dr. Fischer dahier wurde mir ein Mineral zur Analyse übergeben, welches dieser nach den äufsern Merkmalen als Oligoklas bestimmt hatte.

Dasselbe findet sich in losen Stücken und als Gang im Gneis am rechten Ufer der Kinzig, zwischen Hausach und Wolfach. Obgleich im Ganzen nicht erzführend, enthält es doch hie und da kleine Parthieen von Magneteisen eingesprengt. Graue krystallinische Hornblende findet sich häufig eingewachsen.

Die Masse des Gesteins ist derb, nur an einem Handstück fand sich in einer Höhlung eine Gruppe sehr kleiner Krystalle. Es besitzt Fettglanz, der hie und da fast ganz verschwindet; die Spaltungsfläche OP zeigt Glasglanz. An den Kanten ist es schwach durchscheinend. Die weifse Farbe desselben geht häufig in röthlich, grünlich oder bläulich über, und ist an ein- und demselben Stück verschieden. Sein spec. Gewicht ist 2,67, die Härte die des Feldspaths.

Zur Analyse wurde ein farbloses Stück möglichst fein gepulvert und geschlämmt. Ein Theil mit Natronkali aufgeschlossen diente zur Bestimmung der Kieselerde, Thonerde, des Kalkes und der Magnesia, nach der gewöhnlichen Methode. Ein anderer Theil wurde im Silbertiegel mit Barythydrat geglüht, darin die Alkalien nach Entfernung der Erden als Chlorverbindungen gewogen, und das Natron nach Bestimmung des Kali's durch Chlorplatin aus dem Verlust berechnet.

Eine dritte Portion wurde in dem Apparat von Laurent mit Flufssäure aufgeschlossen und darin die Alkalien in gleicher Weise bestimmt.

Die Resultate sind:

	I. und II.	III.	Sauerstoffgehalt	
SiO^3	58,20	—	30,0	
Al^2O^3	23,47	—	10,9	
CaO	6,80	—	1,9	4,5
MgO	0,50	—	0,2	
NaO	7,95	7,60	2,0	
KO	2,85	2,40	0,4	
	99,77			

Die Formel des Oligoklases Al^2O^3, 2 SiO^3 + RO, SiO^3 würde das Verhältnifs 30 : 10 : 3,3 fordern, woraus hervorgeht, dafs das Mineral ein basischeres Silicat als der gewöhnliche Oligoklas, oder wahrscheinlicher ein Gemenge von Oligoklas mit einem an Basen RO reicheren Silicat ist.

IV. Analyse des hellgrauen Thones von Wiesloch; von Demselben.

Bekanntlich zeichnet sich der hellgraue plastische Thon von Wiesloch, welcher bei der Eröffnung des dort vor einigen Jahren entdeckten Zinkbergwerkes aufgefunden wurde, durch Eigenschaften aus, welche ihn zu einem vorzüglichen Material für feinere Töpferarbeiten machen. Derselbe ist vollkommen gleichförmig, sehr feinkörnig und plastisch, läfst sich bei sehr niedriger Temperatur brennen; die daraus gefertigten Gegenstände sind aufserordentlich leicht und dabei ziemlich fest. Beim Anschlagen klingen sie wie Steingut.

Diese Eigenschaften veranlafsten eine Analyse, welche in gleicher Weise, wie die des Oligoklas, mit dem geglühten Thon ausgeführt wurde. Im lufttrockenen Zustande enthält er noch 5,72 HO, mit Spuren von organischer Substanz, und als Mittel aus drei Analysen 12,45 CO^2.

Die Zusammensetzung des geglühten Thones ist :

SiO^3	53,37
Al^2O^3	13,02
FeO	6,57
MnO	1,85
CaO	18,26
MgO	2,30
KO	2,82
NaO	1,12
	99,31.

Nimmt man an, dafs die aufgefundene Menge von Kohlensäure vor dem Glühen an Kalk gebunden war, und zieht die entsprechende Menge von Kalk von der Zusammensetzung des geglühten Thones ab, so bleibt ein Rückstand, in dem sich der Sauerstoff der Kieselerde zu dem der Alaunerde und der Basen RO verhält wie 14 : 3 : 2, was nahezu mit der

Formel $Al^2O^3, 3 SiO^3 + 2 RO, SiO^3$, welche das Verhältnifs 15 : 3 : 2 fordert, übereinstimmt.

Da nun durch das Glühen die Kohlensäure entweicht, so ist die gebrannte Masse jedenfalls ein sehr basisches Silicat, wodurch das Verhalten des Thones beim Brennen erklärt und die Nützlichkeit eines Zusatzes von Sand oder einem an Kieselerde reicheren Silicat bei der Verarbeitung angedeutet wird.

V. *Ueber die Darstellung des Furfurols;*
von Dr. L. v. Babo.

Die Darstellung des Furfurols nach den bisher bekannten Methoden ist mit Schwierigkeiten verknüpft, welche grofsentheils durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Furfurol, während dessen Darstellung, und durch den sehr bedeutenden Verlust bei der Reinigung des Rohproductes bedingt sind.

Die neuere Methode von Stenhouse liefert zwar ein günstigeres Resultat, fordert aber Apparate, welche sich nicht in jedem Laboratorium vorfinden.

Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Bildung des Furfurols auf ähnlichen Bedingungen beruhe, wie die des Aethers aus Alkohol, veranlafste ich Herrn Apotheker Scholtle von hier, einige Versuche über diesen Gegenstand unter meiner Leitung anzustellen. Dieselben zeigten, dafs Cklorzink ebenso wie Schwefelsäure und Salzsäure die Bildung von Furfurol aus Kleie bewirkt, und dafs die Ausbeute bei dessen Anwendung bedeutender ist, weil das sich abscheidende Furfurol durch diesen Körper weniger leicht zersetzt wird, als durch Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure, und leichter gereinigt werden kann.

Destillirt man Kleie mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink, so geht mit dem Wasser Furfurol über, dessen Quantität von dem Verhältnifs des Chlorzinks zur Kleie und der Natur der Kleie abhängig ist. Je reicher letztere an Stärkmehl ist, um so geringer ist die Ausbeute an Furfurol. Das günstigste Verhältnifs der Kleie zum Chlorzink schien das von 3 : 1 bis 5 : 2 zu seyn. Bei mehr Chlorzink verkohlt die Masse zu rasch, bei weniger ist die Einwirkung nicht hinreichend kräftig. Das Verhältnifs des Wassers zu den beiden anderen Materialien ist von geringerer Bedeutung, da ein Ueberschufs vor der Bildung des Furfurols abdestillirt. Am besten gelang die Operation, wenn gerade so viel zur Lösung des Chlorzinks angewendet wurde, dafs die Kleie vollständig davon durchdrungen war und eine feuchte, sich ballende Masse bildete.

Die Destillation kann in einer kupfernen Destillirblase oder einer Glasretorte vorgenommen werden, und wird so lange fortgesetzt, bis der Rückstand verkohlt.

Im Anfang geht nur Wasser über, dann folgt Furfurol, das sich theils im Wasser löst, theils als schwerere gelbe Schichte am Boden der Vorlage sammelt. Später geht aufserdem noch Salzsäure und eine feste Fettmasse über, die auf dem Wasser schwimmt.

Der Inhalt der Vorlage wird nach Beendigung der Destillation durch Leinwand geseiht, um die Fettsäure zu trennen, mit Kali neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und einer Rectification unterworfen, wodurch man ein Furfurol erhält, das von dem Wasser durch den Scheidetrichter getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und einer nochmaligen Rectification unterworfen vollkommen rein erscheint. Das Wasser, aus welchem sich das Furfurol abgeschieden hat, enthält noch eine nicht unbedeutende Menge desselben, welche durch Ammoniak in Furfuramid verwandelt als solches gewonnen werden kann.

6 Pfund Kleie lieferten auf diese Weise 1 bis 2 Unzen reines Furfurol, bisweilen sogar noch mehr. Versuche mit reiner Stärke und Pectin zeigten, dafs diese Körper auch mit Chlorzink kein Furfurol liefern. Ebensowenig konnte es durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Kleie in einer Retorte erhalten werden, doch zweifle ich nicht, dafs es sich auch durch diesen Körper unter höherem Druck bildet.

Die oben erwähnte Fettmasse ist ein Gemenge einer Fettsäure mit einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs. Da derselbe nur in sehr geringer Menge gebildet wird, mufste ich mich auf die Bestimmung der Fettsäure mit Vernachlässigung des Kohlenwasserstoffs beschränken. Zu dem Ende wurde dieselbe in einem Ueberschufs von Ammoniak gelöst, mit Thierkohle geschüttelt, um Farbstoffe und den festen, in Ammoniak unlöslichen Kohlenwasserstoff zu entfernen, abfiltrirt und theils in das Silbersalz verwandelt, theils durch Salzsäure abgeschieden. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure besitzt Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Margarinsäure, worauf auch die Analyse des Silbersalzes deutet.

Bei einer Verbrennung desselben wurden nämlich: C 53,75, H 8,70 pC. erhalten, während die Formel C 54,11, H 8,75 fordert. Eine andere Analyse lieferte: 28,00 pC. Ag, entsprechend 30,74 AgO, während das margarinsaure Silberoxyd 30,61 enthält.

Die hier beschriebenen Versuche wurden schon vor zwei Jahren angestellt und seitdem mehrmals mit gleichem Erfolg wiederholt.

Ueber chemische Verwandtschaft;
von Dr. *Heinrich Debus.*

I.

In den folgenden Zeilen führe ich den Leser an den Eingang eines Gebietes, in das in der letzten Hälfte des vorigen und im Anfange dieses Jahrhunderts vergeblich die ausgezeichneteren Chemiker einzudringen suchten. Ich meine die Stärke der Verwandtschaften, welche zwei Körper zu einer andern gegebenen Substanz äufsern, näher zu bestimmen und unter einander zu vergleichen. Nach dem Sturz von Berthollet's Theorie hat sich die allgemeine Aufmerksamkeit von diesem Gegenstand entfernt und andern Theilen der Wissenschaft zugewandt. Es galt die stöchiometrischen Gesetze und die Regeln der Stoffwandlung anzugeben. Darum wird es nicht uninteressant seyn, mit wenig Worten den historischen Theil unseres Gegenstandes in das Gedächtnifs zurückzurufen.

Hippokrates sprach die Ansicht aus, dafs wenn sich zwei Körper chemisch vereinigen können, dafs ihnen dann ein gemeinsames Princip inwohnen mufs, indem er als Grundsatz lehrte : „Gleiches vereinige sich nur mit Gleichem". *) Indem also zwei sich chemisch vereinigende Körper etwas Gemeinsames enthalten, betrachtete man ihre Verbindung als auf einer Verwandtschaft beruhend. In diesem Sinne wird die nähere Ursache der chemischen Action viele Jahrhunderte aufgefafst, obgleich nicht immer so deutlich ausgesprochen. In der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts gebrauchte man das Wort Verwandtschaft mehr in dem Sinne, in dem wir jetzt das Wort Analogie anwenden. Je ähnlicher zwei Körper, um so verwandter waren dieselben.

---

*) Alle historischen Angaben sind aus Kopp's Werke entnommen.

Affinität war das Bestreben ähnlicher Körper nach Vereinigung. Erst Boerhave in seinem 1732 erschienenen Werk Elementa Chemiae dehnt den Begriff der Verwandtschaft weiter aus, indem er sagt: „dafs auch das Bestreben unähnlicher Körper, sich zu vereinigen, auf der Wirkung derselben Kraft beruhe". — Ueber die Ursache verwickelterer chemischer Processe, z. B. Zersetzung durch einfache und doppelte Wahlverwandtschaft, findet man vor Glauber keine Angaben. Dieser Chemiker lehrt, dafs Kali, Kalk und Zinkoxyd in der Wärme aus dem Salmiak Ammoniak austreiben, „weilen der Galmei (wie auch Kali und Kalk) solcher Natur ist, dafs er grofse Gemeinschaft mit allen Acidis hat, dieselben sehr liebet und auch von ihnen geliebet wird; also henket sich das sal acidum (die Salzsäure) in der Wärme an denselben, verbindet sich damit, dadurch das sal volatile (das Ammoniak) ledig gemacht und zu einem subtilen Spiritu destilliret wird." Andere Körper, als Sand, Ziegelerde und Bolus, äufsern keine derartige Wirkung auf den Salmiak. Glauber giebt noch mehrere Beispiele ähnlicher Art. Wir begegnen hier den ersten Aeufserungen, dafs die Stärke der Verwandtschaft nicht bei allen Körpern dieselbe, sondern von deren Natur abhängig ist, und sehen die Intensität dieser Kraft zur Erklärung chemischer Zersetzung benutzt. Sehr richtige und ausgebildete Ansichten in dieser Richtung hatte der geistreiche Boyle. Er konnte den Grund angeben, warum Kali das Ammoniak austreibt und er wufste, dafs starke Säuren und Laugensalz die gröfste Affinität zu einander haben. Von dem Anfange des 18. Jahrhunderts an schenkte man der Intensität der chemischen Verwandtschaft mehr und mehr Aufmerksamkeit, und suchte in Tafeln die Reihenfolge anzugeben, in welcher gewisse Stoffe hinsichtlich der Stärke ihrer Affinität zu einem andern gegebenen Körper stehen.

St. F. Geoffroy führte hauptsächlich solche Verwandtschaftstafeln in die Wissenschaft ein. — Ein neuer Anstofs wurde der Lehre von der Vereinigungskraft gegeben durch die Betrachtung des Einflusses der Wärme auf die Intensität derselben, worauf Bergmann zuerst aufmerksam machte. Er zeigte, dafs die Verwandtschaft zweier Körper bei verschiedenen Temperaturen umgekehrt seyn kann, und fügte demzufolge zu den alten Verwandtschaftstafeln noch solche, welche die Affinität für höhere Temperaturen anzeigten. Ferner lehrte er, dafs die Verwandtschaft zweier Körper bei einer bestimmten Temperatur durch eine Zahl ausgedrückt werden könne, und dafs diese Verwandtschaftszahl bei sehr grofsen Temperaturdifferenzen verschieden, jedoch innerhalb kleiner Temperaturintervalle constant sey. Diese Zahlen anzugeben gelang Bergmann nicht. Aus seinen Analysen glaubte er den Satz ableiten zu können, dafs die Affinität einer Säure zu einer Basis um so gröfser sey, je mehr von der Basis zur Neutralisation der Säure erfordert werde. Er suchte Beziehungen zwischen der Intensität der Verwandtschaft und den Gewichtsverhältnissen, in denen sich zwei Körper verbinden, festzustellen. Bergmann's Theorie erfreute sich keiner dauernden Anerkennung, weil zu viele Thatsachen unvereinbar mit derselben waren. Auf ähnlichem Weg, und mit nicht mehr Erfolg, bemühte sich Kirwan, die Intensitätsverhältnisse der Vereinigungskraft zu ergründen.

Die geringe Hoffnung, nach der von diesen beiden Chemikern befolgten Methode zu dem gewünschten Resultat zu kommen, veranlafste mehrere Gelehrte der damaligen Zeit, andere Mittel zu versuchen. Wenzel überzog Metallcylinder von gleicher Gröfse so mit Firnifs, dafs eine bei allen gleich grofse Fläche frei von dem Harz blieb. Nun legte er dieselben in eine Säure und suchte aus den Quantitäten der verschiedenen Metalle, welche in gleicher Zeit von ders

Säure gelöst wurden, die Verwandtschaftszahlen dieser Körper abzuleiten. Guyton Morveau wollte aus der Adhäsion und Fourcroy aus der Zersetzungstemperatur gegebener Verbindungen die Intensität der Affinität bestimmen.

Berthollet machte geltend, dafs nicht nur der Grad der Verwandtschaft, d. h. die Stärke der Anziehung, welche die kleinsten Partikeln von zwei Körpern gegeneinander äufsern, sondern dafs der Aggregatzustand derselben, sowie der etwa zu erzeugenden Verbindungen, und die Masse der auf einander wirkenden Materie von entschiedenem Einflufs auf das Endresultat sey.

Wir wollen die Anwendung dieser Sätze an zwei Beispielen zeigen.

1. Es wirken drei flüssige Körper auf einander, und dieselben verbinden sich nur zu flüssigen Verbindungen, d. h. es erfolgt kein Niederschlag und es entweicht kein Gas. Z. B. zwei Körper a und b suchen jeder für sich eine Verbindung mit c einzugehen, dessen Menge nicht hinreicht, um alles a oder alles b zu sättigen; dann verbindet sich nach Berthollet nie alles c mit a oder mit b, sondern ist zwischen a und b nach dem Verwandtschaftsgrade und Masse getheilt. Ist die Affinität von a zu c gleich α, die von b zu c gleich β, A die Gewichtsmenge von a, B die von b, und C die von c, so geben die folgenden beiden Gleichungen die Quantitäten von c, welche mit a und b verbunden sind.

Mit a sind verbunden $\frac{A\alpha}{A\alpha + B\beta} \cdot C$ Theile von c.

Mit b sind verbunden $\frac{B\beta}{A\alpha + B\beta} \cdot C$ Theile von c.

Wirken drei Säuren auf eine zu ihrer Sättigung unzureichende Menge Basis ein, so wird, wenn Alles flüssig bleibt, die Basis unter alle drei Säuren vertheilt. — Das Product der Masse in die Verwandtschaft ist das chemische Moment eines

Körpers in Beziehung zu einer andern Substanz. — Es ist mir nicht bekannt, dafs man auf dem Weg des Experiments etwas Näheres über das Verhältnifs dieser Speculationen, insoweit dieselben Flüssigkeiten betreffen, zur Wahrheit ergründet hat. Man weifs zwar, dafs wenn zwei verschiedene Salze, die keine Fällung zusammen hervorbringen, in Wasser gelöst werden, in der Flüssigkeit vier Salze enthalten sind; jedoch über die quantitativen Verhältnisse, welche sich hierbei der Berücksichtigung empfehlen, über den Antheil, welchen die Masse bei dieser doppelten Zersetzung äufsert, haben wir keine Kenntnifs.

2. Wird eine Verbindung *b c* mit einem Körper *a* zusammengebracht, der zu *c* Verwandtschaft hat, und ist die neue Verbindung *a c* unlöslich in der Flüssigkeit, so kann eine vollkommene Zersetzung von *b c* eintreten. Das Gleiche findet statt, wenn die Verbindung *a c* oder der Körper *b* als Gas entweichen kann. Berthollet's Ansichten über die Gewichtsverhältnisse, in denen sich verschiedene Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, waren einer genaueren Prüfung zugänglich, und veranlafsten jenen bekannten Streit mit Proust, der zu Gunsten des letztern Chemikers endigte. Wie Bergmann, so suchte auch Berthollet, zwischen den Gewichtsmengen, in denen sich Basen und Säuren zu neutralen Salzen vereinigen, und deren Verwandtschaftsstärke eine Beziehung aufzufinden. Seine Schlufsfolgerungen waren aber denen von Bergmann entgegengesetzt, und hatten sich der vielen widersprechenden Thatsachen wegen keiner allgemeinern Anerkennung zu erfreuen. In jener für unsere Wissenschaft so denkwürdigen Epoche sieht man mehr und mehr Versuche und Speculationen über die Stärke der Affinität verschwinden. Die allgemeinen Bestrebungen nähern sich der Richtung, welche wir noch heute verfolgen. Die Ermittelung der Gesetze, welche die Gewichtsquantitäten beherrschen, in welchen sich Körper zu chemisc[h]

Verbindungen vereinigen, bildet von nun an ein Hauptziel der chemischen Forschung.

Man bringt verschiedene Materien unter gewissen Bedingungen in einige Berührung. Entweder wirken dieselben nicht aufeinander, oder es entsteht alsbald Bewegung in der todten Masse, zuweilen begleitet von Wärme, Licht und Electricitätsentwicklung. Im letztern Fall ist ein Theil oder die ganze Menge der zusammengebrachten Körper verschwunden und durch neue, mit andern Eigenschaften begabte Materie ersetzt. Diese neuen Substanzen nimmt der Chemiker, ermittelt die Mengen ihrer Bestandtheile, ihre Form und Aequivalentenzahl, und die Eigenthümlichkeiten, welche sie im chemischen Wechsel zeigen. Sind unter den erhaltenen neuen Körpern zwei oder mehrere zu derselben Art gehörige, welche einen Bestandtheil gemeinschaftlich enthalten, dann begegnen wir einem interessanten wissenschaftlichen Problem. Welchen Einflufs, kann man fragen, haben die Quantitätsverhältnisse der zusammengemischten Körper auf das Endresultat der chemischen Einwirkung? Wir werden hier auf den Boden der Affinitätslehre und zwar zu der Stärke der Verwandtschaft hingeleitet. Man habe z. B. zwei flüssige Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, zusammengemischt; setzt man zu denselben eine nicht zu ihrer Sättigung hinreichende Menge Kali, so werden sich beide Säuren nach ihrer Affinitätsstärke und Masse in das Alkali theilen. Hält man nun die Menge der NO_5 und des KO constant, vergröfsert aber die Quantität der SO_3, dann wird sich die Masse des schwefelsauren Kalis vermehren und die des Salpeters vermindern. Wie viel KO wird mit der SO_3 und wie viel mit der NO_5 in einer wässerigen Lösung vereinigt seyn, wenn die letztere eine bestimmte Menge eines jeden der Bestandtheile enthält?

In dem Folgenden werden wir oft den Ausdruck „Verwandtschaft“ oder „Affinität“ zu gebrauchen haben. Wir

wollen nachsehen, was man eigentlich unter diesen Bezeichnungen zu verstehen hat. Man scheint anzunehmen, daſs es eine besondere Kraft giebt, welche so, wie die Gravitation zwei Planeten verbindet, die Atome der Materie zu einer chemischen Verbindung vereinigt. Diese Kraft ist bald als identisch mit der Gravitation, der Cohäsion, oder den electrischen Kräften, bald als etwas Eigenthümliches angesehen worden. Wie dem nun auch sey, sobald zwei Körper chemisch aufeinander wirken, kommen verschiedene Umstände in Betracht. Cohäsion, Temperatur, Licht und Electricität äuſsern ihren Einfluſs, entweder fördernd, oder hemmend, auf den Act der chemischen Verbindung. Diese verschiedenen Kräfte setzen sich zu einer Resultirenden zusammen, deren Richtung und Stärke, die Art und die Schnelligkeit der chemischen Erscheinung, sowie wenn eine Verbindung zu Stande kommt, die Intensität, mit der die Elemente zusammengehalten werden, bedingt. Diese Resultirende wollen wir in dem Folgenden Affinität oder Verwandtschaft nennen und dieselbe hinsichtlich ihrer Stärke bei verschiedenen zu derselben Art gehörigen Substanzen zu vergleichen suchen.

Es sey Barythydrat in Wasser aufgelöst. Fügt man zu dieser Auflösung etwas Kohlensäure, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Die Expansivkraft der Kohlensäure, die Verwandtschaft des Wassers zum Baryt, die anziehende Kraft zwischen Säure und Baryt etc. setzen sich hier zu der Resultirenden zusammen, welche die Bildung des Niederschlags veranlaſst. Man habe eine groſse Quantität Flüssigkeit, in welcher eine gewisse Menge Baryt- und Kalkhydrat aufgelöst ist. Bezeichnen wir den Kalk mit K, den Baryt mit B, und das Verhältniſs beider mit α, so hat man:

$$\frac{B}{K} = \alpha.$$

Fügt man zu dieser Auflösung etwas Kohlensäure, so wird eine der Affinität entsprechende Menge sowohl von dem Kalk als Baryt angezogen werden. Sobald der einer jeden dieser Basen zugefallene Antheil Säure mit denselben vereinigt ist, fällt der letztere als kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt nieder. Besteht dieser Niederschlag aus neutralen Carbonaten, wie es in der That nach dem Auswaschen der Fall ist, so giebt das Verhältnifs der Basen in demselben $\left[\frac{B}{K} = \beta\right]$, verglichen mit demselben Verhältnifs in der Versuchsflüssigkeit, eine Vorstellung von der relativen Verwandtschaft des Baryts und Kalks zur Kohlensäure, wenn nur die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

1) dafs durch den Versuch das Verhältnifs α keine wesentliche Aenderung erleide, so dafs am Anfang sowohl als am Ende des Experiments die zugesetzte Kohlensäure die beiden Basen in demselben Verhältnifs vorfindet;

2) dafs der in der Flüssigkeit gebildete kohlensaure Baryt und kohlensaure Kalk vollständig ausgefällt werden;

3) dafs alle Versuche innerhalb einer gewissen Temperaturgrenze ausgeführt werden.

Wie diese und andere nöthig erscheinenden Vorsichtsmafsregeln eingehalten wurden, wird man am besten aus der Anstellung der Versuche entnehmen können.

Einige tausend Gramme Baryt-Kalkwasser wurden in eine längliche Flasche gegossen und unter tüchtigem Umrühren eine kleine Quantität Kohlensäure zugesetzt. Es bildete sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Kalk. Soviel wie die Flüssigkeit von diesen beiden Carbonaten auflösen konnte, blieb in derselben zurück, so dafs, wenn man wieder einen kleinen Antheil Kohlensäure zusetzte, die durch diesen zweiten Zusatz gebildeten Carbonate vollkommen ausgefällt werden mufsten. Nachdem die Auflösung in dieser

Art mit den beiden kohlensauren Salzen gesättigt war, einen Tag gestanden und sich vollständig geklärt hatte, wurden 2000 Gramm in eine Flasche abgezogen und eine andere Quantität derselben analysirt. Die Flasche mit der klaren Flüssigkeit wurde nun in eine rotirende Bewegung gesetzt und während derselben einige Tropfen Kohlensäurewasser zugefügt; dann schüttelte man das Ganze gehörig durch, brachte die Flasche wieder in rotirende Bewegung, setzte etwas Kohlensäurewasser zu, schüttelte wieder und fuhr so fort, bis ohngefähr einige Decigramme Niederschlag, soviel als zur Analyse erforderlich schien, entstanden waren. Die Flasche wurde nun einen Tag wohlverschlossen bei Seite gesetzt. Das langsame Zufügen der Kohlensäure und das ununterbrochene Bewegen der Auflösung ist nöthig, damit jeder Tropfen Kohlensäurewasser während der Dauer des ganzen Versuchs unter denselben Bedingungen auf das Baryt-Kalkwasser einwirkt. Die Ausfällung eines kleinen eben zur Analyse hinreichenden Niederschlags aus einer relativ grofsen Masse Flüssigkeit ändert das Verhältnifs nicht merklich, in dem die Bestandtheile der letztern zu einander stehen.

Angenommen, man habe in 2000 Gramm Wasser 3 Gramm Baryt und 2 Gramm Kalk aufgelöst, dann ist $\alpha = 1,5$. Wird nun durch die zugesetzte Kohlensäure der Auflösung drei Decigramme Kalk und ein Decigramm Baryt entzogen, so geht dadurch α in 1,7 über, erleidet also keine wesentliche Vergröfserung. So kann man, wenn der Niederschlag nur so klein wie möglich gehalten wird, die Versuchsflüssigkeit während des ganzen Experiments nahezu von derselben Zusammensetzung erhalten und somit ist die erste unserer obigen Bedingungen erfüllt.

Dies Verfahren, welches ich die Methode der theilweisen Fällung nennen möchte, hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der Differentation eines mathematischen Ausdrucks. So wie die unabhängige Variabele durch einen kleinen Zuwachs

nicht merklich geändert wird, so werden die Massen des Kalks und Baryts in ihrem gegenseitigen Verhältnifs durch Zusatz einer kleinen Menge Kohlensäure nicht wesentlich gestört; und wie in der Form der mathematischen Function eben durch die Differentation gewisse neue Coëfficienten zum Vorschein kommen, so erscheint hier ein Niederschlag, welcher in seiner Zusammensetzung das Gepräge seiner Abkunft an sich trägt, und der Ausdruck der Verwandtschaften ist, welche die beiden Basen der Mutterflüssigkeit gegen die CO_2 äufsern.

Nachdem die Flasche 36 Stunden gestanden hatte, wurde das Flüssige mit einem Heber abgelassen und ein Theil davon der Analyse unterworfen. Der Kohlensäure-Niederschlag wurde mittelst einer Feder so gut als möglich von den Seiten der Flasche abgewaschen, mit dem Rest der Mutterlauge in eine kleine, mit einem gut schliefsenden Glasstöpsel versehene Flasche gegossen, in derselben durch Decantation mit kohlensäurefreiem Wasser wohl gewaschen und dann in Salzsäure gelöst. Der in der grofsen Flasche sitzen gebliebene Theil des Niederschlags wurde nach sorgfältigem Waschen ebenfalls in Salzsäure gelöst, und beide Lösungen vereinigt. Nachdem diese Flüssigkeit zum Kochen erhitzt war, wurde der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure und im Filtrat von letzterm der Kalk mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt.

In dieser Weise habe ich eine Versuchsreihe ausgeführt, deren Resultate hier folgen. Die Temperatur schwankte in meinem Zimmer im Laufe der Arbeit zwischen 16° und 25°.

Darstellung des angewandten Materials.

Das Barythydrat wurde bereitet durch Glühen von salpetersaurem Baryt und Kochen des Rückstands mit Wasser. Im Anfang erhitzte man den Tiegel mit dem Barytsalpeter sehr gelinde, und erst nachdem die Masse anfing fest zu werden gab ich stärkeres Feuer. Zu meinen Versuchen nahm ich

nur Stücke aus der Mitte des Tiegels. Die Kalkerde erhielt ich durch Brennen reiner Kreidestücke. Um die Reinheit dieser beiden Basen zu prüfen, wurden 173 Grm. Baryt-Kalkwasser, mit welchem noch kein Versuch angestellt war, mit Salzsäure stark sauer gemacht und zur Trocknifs abgedampft. Der Rückstand löste sich vollkommen in Salzsäure wieder auf, enthielt also keine Kieselsäure. Die 173 Grm. Flüssigkeit enthielten ohngefähr 1,2 Grm. Baryt und 0,1 Grm. Kalk. Es wurde angenommen, dafs die zu den Versuchen gebrauchten Auflösungen nur Kalk- und Barythydrat und kein anderes Salz dieser Basen enthielten. Wenn diese Voraussetzung richtig war, dann mufste die ganze Menge derselben durch Kohlensäure fällbar seyn, und in dem Niederschlag mufste dasselbe Verhältnifs von Kalk zu Baryt, wie vor dem Fällen mit Kohlensäure in der ursprünglich angewandten Flüssigkeit, angetroffen werden. Von einer Baryt-Kalkflüssigkeit, welche schon zu einem Versuch gedient hatte, wurden zwei beliebig gewählte Quantitäten genommen; die eine mit Salzsäure stark sauer gemacht, der Baryt in der Siedhitze mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und im Filtrat der Kalk mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak bestimmt; in der andern der Baryt und Kalk durch einen Strom Kohlensäure niedergeschlagen, darauf das Ganze im Wasserbad fast zur Trocknifs abgedampft, der Niederschlag auf einem Filter wohl gewaschen und in demselben das Verhältnifs von Kalk zu Baryt nach der gebräuchlichen Methode ausgemittelt.

Die directe Bestimmung gab :

1,171 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,127 Grm. kohlensauren Baryt.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab :

0,842 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,091 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus die Verhältnisse :

	Kalk	Baryt
In der Auflösung	1	10,8
Im Kohlensäure-Niederschlag .	1	10,8.

Der Kalk und Baryt der Versuchsflüssigkeit wird also durch eine hinlängliche Quantität Kohlensäure in demselben Verhältnifs ausgefällt, in welchem diese beiden Basen in der Auflösung zu einander stehen. Das Waschwasser von dem Kohlensäure-Niederschlag hinterliefs nach dem Abdampfen keinen merklichen Rückstand. Es ist dies wichtig, weil gerade die Verwandtschaft der Kohlensäure zu Baryt und Kalk verglichen werden sollte, und der Gehalt dieser Basen in den Versuchsflüssigkeiten gewöhnlich auf directem Weg mit Schwefelsäure und oxalsaurem Ammoniak bestimmt wurde. Oxydationsstufen des Stickstoffs, sowie Thonerde, konnten nicht in dem angewandten Baryt aufgefunden werden.

Versuche.

I. 1000 Grm. der Flüssigkeit, welche zu Versuch II benutzt war, wurden mit 1000 Grm. Kalkwasser gemischt.

Eine unbestimmte Menge derselben gab in der Analyse: 0,073 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,142 Grm. kohlensauren Kalk.

Der in 2000 Grm. derselben mit Kohlensäure *) erhaltene Niederschlag gab 0,027 Grm. BaO, SO_3 und 0,406 Grm. CaO, CO_2.

Eine unbestimmte Menge der Mutterlauge gab nach dem Versuch 0,095 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,165 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus ergeben sich die Verhältnisse:

In der Auflösung:

Vor dem Versuch K : B = 1 : 0,60
Nach dem Versuch K : B = 1 : 0,66.

*) Alle Fällungen wurden mit Kohlensäurewasser gemacht und die ganzen Versuche in der oben genau beschriebenen Weise ausgeführt.

Im Kohlensäure-Niederschlag :

$$K : B = 1 : 0{,}077$$

mithin $\alpha = 0{,}63$, und $\beta = 0{,}077$; wenn wir das Mittel aus 0,60 und 0,66 nehmen und K = Kalk, B = Baryt, und $\frac{B}{K} = \alpha$ für die Auflösung und $\frac{B^1}{K} = \beta$ für den Kohlensäure-Niederschlag nehmen.

II. Die zu diesem Versuch benutzte Flüssigkeit wurde dargestellt, indem man eine grofse Menge reines Kalkwasser zu einer Baryt-Kalkauflösung setzte, in welcher $\alpha = 12$ war.

99 Grm. derselben gaben 0,161 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,185 Grm. kohlensauren Kalk. — Nach angestelltem Versuch gab eine unbestimmte Menge der Auflösung 0,226 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,216 Grm. kohlensauren Kalk. — Der Kohlensäure-Niederschlag gab : 0,043 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,37 Grm. kohlensauren Kalk.

100 Theile der angewandten Auflösung enthalten daher :

Baryt	0,1067
Kalk	0,1046.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich :

In der Auflösung :

Vor dem Versuch	K : B = 1 : 1,02
Nach dem Versuch	K : B = 1 : 1,22
Im Kohlensäure-Niederschlag	K : B = 1 : 0,136.

Nimmt man das Mittel aus 1,02 und 1,22, so bekommt man $\alpha = 1{,}12$ und $\beta = 0{,}136$.

III. Zu 2000 Grm. Kalkwasser wurden 4 Grm. Baryterde, die vorher mit Wasser in Hydrat verwandelt war, zugesetzt.

106 Gramm gaben 0,254 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,214 Grm. kohlensauren Kalk. — Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte : 0,044 Grm. BaO, SO_3 und 0,260 Grm. CaO, CO_2. Demnach enthalten 100 Theile Auflösung :

Baryt 0,157
Kalk 0,113

und man hat :

In der Flüssigkeit . . . . K : B = 1 : 1,40
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,198

$\alpha = 1,40; \beta = 0,198.$

IV. Dieser Versuch wurde mit der zu dem vorigen Experiment gebrauchten Flüssigkeit angestellt.

106 Grm. derselben gaben 0,23 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,19 Grm. kohlensauren Kalk. — Der Kohlensäure-Niederschlag enthielt 0,024 Grm. Baryt, entsprechend 0,037 Grm. schwefelsaurem Baryt, und 0,160 Grm. Calciumoxyd, entsprechend 0,287 Grm. kohlensaurem Kalk. — 100 Theile Auflösung enthalten :

Baryt 0,142
Kalk 0,100.

Man hat :

In der Flüssigkeit . . . . . K : B = 1 : 1,41
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,151

$\alpha = 1,41; \beta = 0,151.$

V. Die zu Versuch X benutzte Flüssigkeit wurde mit etwas mehr als ihrem gleichen Volum Kalkwasser versetzt und die Mischung zu diesem Experiment gebraucht. — 17,9 Grm. derselben gaben 0,060 Grm. BaO, SO_3 und 0,036 Grm. CaO, CO_2. Von dem Kohlensäure-Niederschlag erhielt man 0,053 Grm. BaO, SO_3 und 0,252 Grm. CaO, CO_2.

100 Theile Auflösung enthalten :

Baryt 0,219
Kalk 0,112.

In der angewandten Flüssigkeit K : B = 1 : 1,95
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,246

$\alpha = 1,95; \beta = 0,246.$

VI. Die gebrauchte Auflösung war, wie die in V angewandte, dargestellt.

18,03 Grm. derselben gaben 0,060 Grm. BaO, SO_3 und 0,037 Grm. CaO, CO_2. Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,049 Grm. BaO, SO_3 und 0,224 Grm. CaO, CO_2. Diese Zahlen geben für 100 Theile Flüssigkeit :

Baryt 0,217
Kalk 0,111.

In der Auflösung . . . . . K : B = 1 : 1,95
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,262

$$\alpha = 1,95;\ \beta = 0,262.$$

Die Analyse der Mutterlauge von diesem Versuch gab $\alpha = 2,24$. Das Mittel aus 2,24 und 1,95 ist 2,09, und diese Zahl ist für α in der unten folgenden Tabelle aufgeführt.

VII. Wurde mit der Mutterlauge von dem vorigen Versuch angestellt.

Eine unbestimmte Menge derselben gab 0,053 Grm. BaO, SO_3 und 0,029 Grm. CaO, CO_2. — Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,045 BaO, SO_3 und 0,180 Grm. CaO, CO_2.

Man hat also :

In der angewandten Flüssigkeit . K : B = 1 : 2,14
Im Kohlensäure-Niederschlag . . K : B = 1 : 0,293.

Nimmt man an, dafs nach dem Versuch in der Mutterlauge das Verhältnifs von K : B = 1 : 2,34 gewesen ist und nimmt das Mittel von 2,14 und 2,34, dann bekommt man $\alpha = 2,24$ und $\beta = 0,293$.

VIII. Zu den in VI und VII gebrauchten Auflösungen setzte man eine unbestimmte Menge Barythydrat*), und benutzte die so erhaltene Flüssigkeit zu diesem Versuch. — 22,9 Grm. derselben gaben 0,132 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,031 Grm. CaO, CO_2.

---

*) Barythydrat = BaO, 10 HO.

Nach dem Versuch gab eine unbestimmte Menge der gebrauchten Auflösung 0,155 Grm. BaO, SO_3 und 0,036 Grm. CaO, CO_2.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab :

0,223 Grm. BaO, SO_3 und 0,16 Grm. CaO, CO_2.

Also in 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt 0,377

Kalk 0,075.

In der angewandten Auflösung :

Vor dem Versuch	K : B = 1 : 5,00
Nach dem Versuch	K : B = 1 : 5,04
Im Kohlensäure-Niederschlag	K : B = 1 : 1,623

$\alpha = 5{,}02$; $\beta = 1{,}623$.

IX. Die Versuchsflüssigkeit ist wie die im vorigen Experiment angewandte bereitet. 21,5 Grm. derselben gaben 0,133 Grm. BaO, SO_3 und 0,030 Grm. CaO, CO_2. Eine unbestimmte Menge davon gab nach dem Versuch : 0,178 Grm. BaO, SO_3 und 0,040 Grm. CaO, CO_2.

Im Kohlensäure-Niederschlag ;

0,235 Grm. BaO, SO_3 und 0,166 Grm. CaO, CO_2.

In 100 Theilen Versuchsflüssigkeit ;

Baryt 0,404

Kalk 0,077.

In der gebrauchten Auflösung :

Vor dem Versuch	K : B = 1 : 5,19
Nach dem Versuch	K : B = 1 : 5,21
Im Kohlensäure-Niederschlag	K : B = 1 : 1,659

$\alpha = 5{,}20$; $\beta = 1{,}65$.

X. Die zu diesem Versuche gebrauchte Auflösung wurde in der Weise dargestellt, dafs man zu reinem Kalkwasser eine nicht gewogene Menge Barythydrat zusetzte.

18 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,164 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,030 Grm. kohlensauren Kalk. Der Kohlen-

säure-Niederschlag lieferte 0,236 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,180 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin enthalten 100 Theile Auflösung:

Baryt 0,597
Kalk 0,093

und man hat die Verhältnisse:

In der Versuchsflüssigkeit . K : B = 1 : 6,40
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 1,55

$\alpha = 6{,}40;\ \beta = 1{,}55.$

XI. Die Versuchsflüssigkeit war wie die in X benutzte dargestellt.

14,9 Grm. gaben 0,142 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,020 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,257 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,139 Grm. kohlensauren Kalk.

In 100 Theilen Auflösung:

Baryt 0,62
Kalk 0,075.

In der Flüssigkeit . . . . . K : B = 1 : 8,45
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 2,16

$\alpha = 8{,}45;\ \beta = 2{,}16.$

XII. Die Versuchsflüssigkeit wurde durch Zusatz von Barythydrat zu der in IX gebrauchten erhalten. 21,9 Grm. gaben 0,196 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,023 Grm. CaO, CO_2.

Nach der Ausfällung gab eine unbestimmte Menge 0,506 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,054 Grm. CaO, CO_2.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag erhielt man 0,389 Grm. BaO, SO_3 und 0,194 Grm. CaO, CO_2.

100 Theile Versuchsflüssigkeit enthalten:

Baryt 0,580
Kalk 0,058.

In der angewandten Auflösung:

Vor dem Versuch . . . . K : B = 1 : 10,0
Nach dem Versuch . . . . K : B = 1 : 10,9
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 2,35

$\alpha = 10{,}45;\ \beta = 2{,}35.$

XIII. Die gebrauchte Auflösung wurde wie die in XII angewandte bereitet.

18,8 Grm. gaben 0,172 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,018 Grm. kohlensauren Kalk. Eine unbestimmte Menge gab nach angestelltem Versuch 0,418 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,040 Grm. kohlensauren Kalk. Von dem Kohlensäure-Niederschlag wurde erhalten : 0,276 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,121 Grm. kohlensaurer Kalk.

In 100 Theilen der Auflösung :

Baryt	0,600
Kalk	0,053.

In der angewandten Auflösung :

Vor dem Versuch	K : B = 1 : 11,28
Nach dem Versuch . . .	K : B = 1 : 12,24
Im Kohlensäure-Niederschlag	K : B = 1 : 2,70.

Das Mittel von 11,28 und 12,24 ist 11,76. Folglich $\alpha = 11{,}76$; $\beta = 2{,}70$.

XIV. Zu diesem Versuch wurde die in XIII benutzte Auflösung angewandt.

Eine unbestimmte Menge gab :

Vor dem Versuch :

1,543 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,146 Grm. kohlensauren Kalk.

Nach dem Versuch :

1,047 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,097 Grm. kohlensauren Kalk.

Im Kohlensäure-Niederschlag :

0,361 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,123 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus die Verhältnisse :

In der Flüssigkeit :

Vor dem Versuch	K : B = 1 : 12,4
Nach dem Versuch	K : B = 1 : 12,6
Im Kohlensäure-Niederschlag	K : B = 1 : 3,4.

Die Analysen der Auflösung nach angestelltem Versuch XIII. und bevor der Versuch XIV. gemacht wurde, sind Bestimmungen von ein und derselben Flüssigkeit, und müssen, wie es in der That auch der Fall ist, ein übereinstimmendes Resultat geben. Wenn also nach zwei Bestimmungen das Verhältnifs K : B = 1 : 12,4 richtig ist, dann mufs offenbar die nach angestelltem Versuch XIII. gefundene Verhältnifszahl K : B = 1 : 12,6 zu niedrig seyn. Bei dem Concentrationsgrad der Auflösung und der Menge des durch Kohlensäure gefällten Baryts und Kalks, sollte dieselbe einer annähernden Schätzung zufolge 13,5 seyn. Die letztere Gröfse als richtig angenommen, dann erhalten wir als Mittel aus 12,4 und 13,5 $\alpha = 12{,}95$ und $\beta = 3{,}4$. Einen sehr wahrscheinlichen Grund, warum die zu niedrige Zahl 12,4 anstatt 13,5 gefunden wurde, werden wir am Schlufs dieser Abhandlung kennen lernen.

XV. Eine Baryt-Kalkauflösung von unbekannter Zusammensetzung wurde mit drei Gramm Barythydrat gemischt und die so erhaltene Flüssigkeit zu diesem Versuch angewandt.

117 Grm. gaben 1,184 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,073 Grm. kohlensauren Kalk.

Eine unbestimmte Menge davon gab nach dem Versuch 0,933 Grm. BaO, SO_3 und 0,049 Grm. kohlensauren Kalk. Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,435 Grm. BaO, SO_3 und 0,098 Grm. CaO, CO_2.

In 100 Theilen Auflösung sind also :

Baryt	0,664
Kalk	0,035.

In der Flüssigkeit :

Vor dem Versuch	K : B = 1 : 19,0
Nach dem Versuch . . .	K : B = 1 : 22,3
Im Kohlensäure-Niederschlag	K : B = 1 : 5,21,

demnach $\alpha = 20{,}6$ und $\beta = 5{,}21$.

XVI. Die Versuchsflüssigkeit wurde erhalten, indem man zu der in Versuch XIV. gebrauchten Auflösung Barythydrat zusetzte.

145 Grm. gaben 2,414 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,066 Grm. kohlensauren Kalk. Eine unbestimmte Menge derselben gab nach dem Versuch 1,514 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,039 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,616 Grm. BaO, SO_3 und 0,032 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin enthalten 100 Theile Auflösung:

Baryt 1,09
Kalk 0,024.

In der Flüssigkeit:

Vor dem Versuch . . . . . K : B = 1 : 45,0
Nach dem Versuch . . . . . K : B = 1 : 45,5
Im Kohlensäure-Niederschlag. K : B = 1 : 22,6

$\alpha = 45{,}5$; $\beta = 22{,}6$.

In den folgenden vier Versuchen wurde anstatt des Barythydrats wasserfreie Baryterde angewandt.

XVII. Die Versuchsflüssigkeit wurde bereitet, indem man in 2200 Grm. Kalkwasser 4 Grm. wasserfreie Baryterde auflöste.

96 Grm. gaben 0,246 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,166 Grm. kohlensauren Kalk. Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,110 Grm. BaO, SO_3 und 0,269 Grm. CaO, CO_2.

Diese Zahlen geben für 100 Theile Auflösung:

Baryt 0,168
Kalk 0,108

und für die Verhältnisse von Kalk zu Baryt

In der Auflösung . . . . . K : B = 1 : 1,55
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,478

$\alpha = 1{,}5$; $\beta = 0{,}47$.

XVIII. Der Versuch wurde mit der in XVII. gebrauchten Flüssigkeit wiederholt.

90 Grm. gaben 0,212 Grm. BaO, SO_3 und 0,150 Grm. CaO, CO_2.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,123 Grm. BaO, SO_3 und 0,268 Grm. CaO, CO_2.

Die angewandte Auflösung enthält also in 100 Theilen:

Baryt 0,154
Kalk 0,093.

In der Auflösung . . . . K : B = 1 : 1,65
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,537
α = 1,65; β = 0,537.

XIX. Die in XVIII. benutzte Auflösung wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser gemischt und die so erhaltene Flüssigkeit zu diesem Experiment verwandt.

113 Grm. gaben 0,115 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,073 Grm. kohlensauren Kalk. Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,157 Grm. BaO, SO_3 und 0,245 Grm. CaO, CO_2.

Demnach in 100 Theilen Auflösung:

Baryt 0,066
Kalk 0,036.

In der Flüssigkeit . . . . K : B = 1 : 1,85
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 0,75.

XX. Zu einem nicht gesättigten Kalkwasser wurde eine unbestimmte Menge wasserfreie Baryterde zugesetzt.

97 Grm. der Auflösung gaben 0,809 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,040 Grm. kohlensauren Kalk. Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,653 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,071 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin in 100 Theilen Auflösung:

Baryt 0,548
Kalk 0,023.

In der Flüssigkeit . . . . K : B = 1 : 23,7
Im Kohlensäure-Niederschlag K : B = 1 : 10,8.

Aus der Zusammensetzung der gebrauchten Auflösung vor dem Versuch und der Menge des durch Kohlensäure gefällten Kalks und Baryts berechnet sich für das Verhältniſs des Kalks zum Baryt nach angestelltem Versuch in der gebrauchten Flüssigkeit K : B = 1 : 24,9. Das Mittel aus 23,7 und 24,9 giebt: α = 24,3; β ist = 10,8.

Der leichteren Uebersicht wegen wollen wir die Resultate dieser Versuche in einer Tabelle zusammenstellen. Die erste Columne enthält die Nummer des Versuchs, die zweite das Verhältnifs des Kalks zum Baryt im der Auflösung [α], die dritte dasselbe Verhältnifs im Kohlensäure-Niederschlag [β] und die vierte und fünfte den Gehalt der Flüssigkeiten an beiden Basen in Procenten ausgedrückt. Das Verhältnifs β ist nicht nur abhängig von α, sondern auch von der Art und Weise, wie die Versuchsflüssigkeiten dargestellt sind. Defshalb habe ich nur die Versuche in Eine Abtheilung gebracht, die entweder unter ganz gleichen Bedingungen angestellt sind, oder wo Aenderungen der letzteren von keinem Einflufs auf das Resultat waren.

Versuche, in denen Barythydrat in Kalkwasser aufgelöst wurde.

Nummer des Versuchs	Versuchsflüssigkeit $\frac{B}{K} = \alpha$	Kohlensäure-Niederschlag $\frac{B}{K} = \beta$	In 100 Versuchsflüssigkeit	
			Baryt	Kalk
I.	0,63	0,077		
II.	1,12	0,136	0,106	0,104
III.	1,40	0,198	0,157	0,113
IV.	1,42	0,151	0,142	0,100
V.	2,05	0,246	0,219	0,112
VI.	2,09	0,262	0,217	0,111
VII.	2,24	0,293		
VIII.	5,02	1,623	0,377	0,075
IX.	5,20	1,659	0,404	0,077
X.	6,40	1,55	0,597	0,093
XI.	8,45	2,16	0,62	0,075
XII.	10,45	2,35	0,58	0,058
XIII.	11,76	2,70	0,60	0,053
XIV.	12,95	3,44		
XV.	20,6	5,21	0,664	0,035
XVI.	45,5	22,6	1,09	0,024
Versuche, in denen wasserfreie Baryterde in Kalkwasser gelöst wurde.				
XVII.	1,55	0,478	0,168	0,108
XVIII.	1,65	0,537	0,154	0,093
XIX.	1,85	0,75	0,066	0,036
XX.	24,3	10,8	0,548	0,023

Werfen wir einen Blick auf diese Tabelle, so sehen wir, dafs in dem ersten Versuch der Barytgehalt im Kohlensäure-Niederschlag auf dieselbe Menge Kalk bezogen, nahezu acht mal kleiner ist, als in der Mutterlauge, in der die Fällung vorgenommen wurde.

Denkt man sich nun den Kalk in der Versuchsflüssigkeit gleich eins und läfst die Menge des Baryts bis zu einer gewissen Grenze wachsen, so nimmt der Barytgehalt in dem durch Kohlensäure veranlafsten Niederschlag in dem gleichen Verhältnifs zu. (Versuch 1 bis 7.)

Wird der Barytgehalt in der Auflösung fünf mal gröfser als der Kalk, so findet man im Niederschlag eine andere Beziehung zwischen den Basen, als in Vers. I.; β oder die Menge des Baryts im Niederschlag ist jetzt genau ein Drittel von α oder von dem Baryt der Mutterflüssigkeit. Liegt der Werth von α zwischen 5 und 20, dann ist β nahe ein Viertel von α; und ist in der Auflösung der Barytgehalt 45 mal gröfser als der Kalk, so ist im Niederschlag der Baryt 22mal gröfser als der Kalk. Es ist klar, dafs zwischen α und β eine einfache Beziehung stattfindet. In den 16 Versuchen der ersten Abtheilung haben wir :

I.	$\alpha = \beta \cdot 8{,}1$	IX.	$\alpha = \beta \cdot 3{,}1$
II.	$\alpha = \beta \cdot 8{,}2$	X.	$\alpha = \beta \cdot 4{,}1$
III.	$\alpha = \beta \cdot 7{,}0$	XI.	$\alpha = \beta \cdot 4{,}0$
IV.	$\alpha = \beta \cdot 9{,}4$ *)	XII.	$\alpha = \beta \cdot 4{,}4$
V.	$\alpha = \beta \cdot 8{,}3$	XIII.	$\alpha = \beta \cdot 4{,}3$
VI.	$\alpha = \beta \cdot 7{,}7$	XIV.	$\alpha = \beta \cdot 3{,}7$
VII.	$\alpha = \beta \cdot 7{,}6$	XV.	$\alpha = \beta \cdot 4{,}0$
VIII.	$\alpha = \beta \cdot 3{,}1$	XVI.	$\alpha = \beta \cdot 2{,}0$.

Einige dieser Coëfficienten von β schwanken um die Zahlen 8 und 4. Es ist nicht unwahrscheinlich, namentlich wenn

*) Diese Zahl ist offenbar mit einem Fehler behaftet.

man die Natur dieser Versuche berücksichtigt, dafs diese Abweichungen von den erwähnten Zahlen theils auf Versuchsfehlern, theils auf störenden Umständen beruhen. Es ist daher wahrscheinlich, dafs in einer Baryt-Kalkauflösung, erhalten durch Zusatz von Barythydrat zu Kalkwasser, der Werth von β zum Werth von α in einem einfachen Verhältnifs steht. Diefs Verhältnifs ist entweder 8, 4, 3 oder 2; d. h. auf dieselbe Menge Kalk bezogen ist der Barytgehalt im Niederschlag $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ von dem Barytgehalt in der Auflösung.

Um die Bedeutung dieser Zahlen einzusehen, sey x die Masse des Kalks und y die Masse des Baryts in der Auflösung, und das Verhältnifs derselben

$$\frac{y}{x} = \alpha \quad (1)$$

Ein Aequivalent Kalk verhält sich zu einem Aequivalent Baryt = 1 : 2,74. Dividirt man also y mit 2,74, so erhalten wir das Mengenverhältnifs der beiden Basen in Aequivalenten ausgedrückt:

$$\frac{\frac{y}{2{,}74}}{x} = \alpha, \quad (2)$$

Ist nun a die Gröfse der Anziehung, welche ein Theil Kalk gegen eine sehr kleine Menge Kohlensäure äufsert, und A dieselbe Kraft, welche die einem Gewichtstheil Kalk chemisch äquivalente Menge Baryt geltend macht, und nehmen wir demgemäfs die Verwandtschaft von y Theilen Baryt gleich $\frac{y}{2{,}74} \cdot A$ und von x Theilen Kalk gleich $x \cdot a$, dann werden sich die Mengen Kohlensäure, welche zum Kalk und Baryt gehen, wie

$$a \cdot x : \frac{y}{2{,}74} \cdot A$$

verhalten. Da nun gleiche Mengen Kohlensäure gleich viel Atome von der einen wie von der andern Base fällen, so mufs

die Zahl der niedergefallenen Atome Kalk zu der des Baryts in demselben Verhältnifs

$$a \cdot x : \frac{y}{2{,}74} \cdot A$$

stehen. Wenn man 2,74 verschwinden läfst, dann stellt dieser Ausdruck das Mengenverhältnifs der beiden Basen im Kohlensäure-Niederschlag, oder unser β dar:

$$\frac{A \cdot y}{a \cdot x} = \beta \quad (2)$$

Dividiren wir (1) durch (2), dann erhalten wir:

$$\frac{y}{x} : \frac{A \cdot y}{a \cdot x} = \alpha : \beta$$

$$\text{oder } \frac{a}{A} = \frac{\alpha}{\beta}$$

d. h. die Affinitäten äquivalenter Mengen Kalk und Baryt zu sehr kleinen Quantitäten Kohlensäure stehen in demselben Verhältnifs wie α und β. Dasselbe nähert sich in den meisten Fällen einer ganzen Zahl und würde höchst wahrscheinlich, wenn man Beobachtungsfehler und störende Einflüsse ganz entfernen könnte, genau gleich 8, 4, 3 oder 2 seyn. Wenn die Masse des Baryts in der Auflösung gröfser wird, so werden diese Verhältnifszahlen kleiner, d. h. wenn die Masse des Baryts in einer Auflösung wächst, so nimmt entweder die Affinität des Baryts zur Kohlensäure zu, oder die des Kalks ab:

	α	β	$\frac{\alpha}{\beta}$
I.	0,63	0,077	8,1
X.	6,4	1,55	4,1
XVI.	45,5	22,6	2,0

In keinem Falle ist β gleich oder gröfser als α. *Diese kleine Tafel giebt uns den Einflufs der Masse des Baryts auf die Verwandtschaft in Zahlen an.*

Die Versuche III. und IV. der vorigen Abtheilung waren mit einer Baryt-Kalkflüssigkeit angestellt, die durch Zusatz von Barythydrat zu Kalkwasser erhalten war. Ich führte nun zwei andere Versuche unter gleichen Bedingungen wie III. und IV.

sius, nur wurde anstatt des Hydrats eine entsprechende Gewichtsmenge wasserfreie Baryterde benutzt. Man erhielt :

$$\text{XVII.} \quad \alpha = \beta \,.\, 3{,}2$$
$$\text{XVIII.} \quad \alpha = \beta \,.\, 3{,}0$$

während in III. und IV. $\begin{cases} \alpha = \beta \,.\, 7{,}0 \\ \alpha = \beta \,.\, 9{,}4 \end{cases}$

gefunden wurde.

Um zu sehen, welchen Einflufs eine gröfsere Wassermenge auf das Resultat äufsert, verdünnte ich die zu XVII. und XVIII. benutzte Auflösung mit ihren gleichen Volumen Wasser, und erhielt dann :

$$\alpha = \beta \,.\, 2{,}5.$$

Die Anwendung wasserfreier Baryterde anstatt des Hydrats zur Darstellung der Versuchsflüssigkeiten, sowie gröfserer Verdünnung der letztern verringern also das Verhältnifs $\alpha : \beta$. Ich habe mehrfach Gelegenheit gehabt diesen Satz zu bestätigen. — Welches ist nun der Grund von diesem sonderbaren Verhalten? Bei dem Beginn meiner Arbeit glaubte ich, dafs ein Baryt-Kalkwasser, welches die beiden Hydrate in einem bestimmten Verhältnifs enthält, dieselben Resultate bei Versuchen, wie ich sie hier beschrieben habe, liefern müsse, gleichgültig wie dasselbe auch dargestellt seyn mag. Diefs ist nicht der Fall, und ich glaube daher zu dem Schlufs berechtigt zu seyn : „dafs die Anordnung der Atome von Kalk, Baryt und Wasser in einer Auflösung verschieden ist, je nachdem man wasserfreie Baryterde oder Barythydrat in Kalkwasser auflöst“. Um eine Vorstellung von einem solchen Unterschied zu haben, denke man sich ein Stück wasserfreien Baryt in gesättigtes Kalkwasser gelegt. Der Baryt kann dem Kalkwasser kein Wasser entziehen, um zu Hydrat zu werden, ohne eine bestimmte Menge Kalk auszufällen. Wenn sich Barythydrat in Kalkwasser auflöst, wird auch Kalkhydrat niedergeschlagen, weil dasselbe in den Lösungen anderer Alkalien weniger leicht löslich ist, als in reinem Wasser.

Nun kommt Baryt, welcher Hydrat bildet, und Kalkhydrat, welches aus der Flüssigkeit ausgeschieden wird, gleichsam in Statu nascenti zusammen, und wir wissen, dafs unter solchen Bedingungen auch Körper mit sehr schwachen Verwandtschaften in chemische Verbindung treten. An das Atom des Baryts können sich 10 Atome Wasser anlegen. Es ist möglich, dafs ein oder mehrere derselben unter Umständen durch Kalk ersetzt werden. Der wasserfreie Baryt mag sich mit Kalk und Wasser zusammen verbinden, so wie er sich nur mit Wasser vereinigt. Z. B.

$$BaO, HO, 9\,HO$$

$$BaO, CaO, 9\,HO.$$

Solche Verbindungen werden viel schwieriger oder nicht gebildet werden, wenn beide Basen bereits mit Wasser verbunden, mit demselben gesättigt sind.

Diefs sind theoretische Betrachtungen zur Erklärung einer Thatsache. Die Beobachtung lehrt uns aber, dafs bei denselben Gewichtsverhältnissen *die Beziehungen zwischen Kalk, Baryt und Wasser in einer Auflösung* verschieden seyn können, ebenso wie in einer einfachen Verbindung bei gleicher Zusammensetzung verschiedener chemischer Character und verschiedene Eigenschaften möglich sind. *Es ist diefs Isomerie von Flüssigkeiten.* Etwas Aehnliches ist gewifs der Grund, warum der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ nicht für jeden Werth von α constant ist. Mit dem Wachsen des Baryts in der Versuchsflüssigkeit scheint aber die moleculare Anordnung, die Beziehung dieser Basis zum Kalk und Wasser, und damit auch die Affinität zur Kohlensäure geändert zu werden.

Ich benutze diese Gelegenheit, um aus einer andern Untersuchung, mit der ich eben beschäftigt bin, einige Versuche hierher zu setzen. Dieselben sind ein nicht uninteressanter

Beitrag zu unserer Kenntnifs von der molecularen Anordnung der Bestandtheile in Auflösungen.

Es war mir wiederholt vorgekommen, dafs, wenn ich eine Versuchsflüssigkeit analysirte, nachdem dieselbe einige Zeit gestanden hatte, und die zur Analyse verwandte Flüssigkeit von der Oberfläche der Auflösungen genommen war, der Barytgehalt immer kleiner gefunden wurde, als er hätte seyn sollen. So z. B. in dem Versuch XIV. Nach zwei Bestimmungen war das Verhältnifs des Kalks zum Baryt vor dem Versuch = 1 : 12,4. Nach angestelltem Versuch hätte dasselbe wenigstens gleich 1 : 13,4 seyn sollen, wurde aber nur gleich 12,6 gefunden. Nachdem dieselbe Flüssigkeit wieder 14 Tage gestanden hatte, wurde das Verhältnifs von Kalk zu Baryt = 1 : 10,8 gefunden. Nun nahm ich eine Röhre, ohngefähr zwei Meter lang und 1 bis 2 Zoll im Durchmesser; dieselbe wurde am untern Ende mit einem Kork verschlossen, in eine senkrechte Stellung gebracht, und mit einer Baryt-Kalkflüssigkeit, welche ohngefähr auf 1 Theil Kalk 13 Theile Baryt enthielt und vor dem Einfüllen tüchtig geschüttelt war, angefüllt. Nachdem auch das obere Ende gut verschlossen, liefs man den Apparat sechs Tage ruhig stehen. Nach Ablauf dieser Zeit nahm man mittelst eines Hebers etwas Flüssigkeit aus dem obersten Theil und mittelst einer eigenthümlichen Vorrichtung eine Quantität Auflösung aus dem untersten Theil des Rohrs zur Analyse.

Aus dem oberen Theil des Rohrs.

Eine unbestimmte Menge Flüssigkeit gab 0,473 Grm. BaO, SO_3 und 0,050 Grm. kohlensauren Kalk.

Aus dem unteren Theil des Rohrs.

Eine unbestimmte Menge Auflösung gab 1,052 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,090 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach die Verhältnisse:

Im oberen Theil des Rohrs K : B = 1 : 11,0
Im unteren Theil des Rohrs K : B = 1 : 13,8.

Ein zweiter Versuch wurde in gleicher Weise angestellt.

Aus dem oberen Theil des Rohrs.

Eine unbestimmte Menge der Auflösung gab 0,497 Grm. BaO, SO_3 und 0,049 Grm. CaO, CO_2.

Aus dem unteren Theil des Rohrs.

Eine unbestimmte Menge der Flüssigkeit gab 0,863 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,069 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus die Verhältnisse :

Im oberen Theil K : B = 1 : 11,8
Im unteren Theil K : B = 1 : 14,6.

Die Versuchsflüssigkeiten waren durch Auflösen von Barythydrat in Kalkwasser erhalten. Reines Barytwasser, welches 14 Tage in derselben Röhre gestanden hatte, gab bei der Analyse für 100 Theile Auflösung, gleichgültig ob von dem oberen oder unteren Theil der Röhre genommen, dieselbe Menge Baryt. Hieraus scheint also hervorzugehen, dafs, wenn Kalk- und Barythydrat in einem gewissen Verhältnifs in Wasser aufgelöst und diese Auflösung ruhig hingestellt wird, dafs sich dieselbe dann in zwei Schichten, eine an Baryt reichere und eine an dieser Basis ärmere theilt; die erstere sinkt zu Boden, die andere sammelt sich im oberen Theil der Gefäfse. — Eine Baryt-Kalkflüssigkeit, welche Kalk und Baryt im Verhältnifs wie 1 : 11 enthielt und durch Auflösen von wasserfreier Baryterde in Kalkwasser erhalten war, zeigte sich wie reines Barytwasser nach zwölftägigem Stehen in dem oberen und dem unteren Theil der Gefäfse von gleicher Zusammensetzung. Ich führe diese Verhältnisse hier nur als eine störende Ursache in den obigen Verwandtschaftsversuchen auf; nach Beendigung meiner Versuche werde ich auf diesen ebenso wichtigen als interessanten Punkt zurückkommen. Die alte,

als eine Täuschung ausgelegte Angabe der Practiker, dafs die Mutterlauge in den Kästen der Gradirhäuser nach längerem Stehen nach dem Boden der Gefäfse zu concentrirter werde, scheint also nicht so unwahrscheinlich zu seyn, als man dieselbe hat machen wollen.

Ich hatte bei Anstellung meiner Versuche angenommen, dafs, wenn aus Baryt-Kalkwasser mittelst Kohlensäure eine kleine Quantität dieser Basen ausgefällt wird, der Niederschlag wenigstens nach sorgfältigem Auswaschen aus neutralen Carbonaten zusammengesetzt sey. Um diese Vermuthung zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

Eine Auflösung, welche Kalk und Baryt im Verhältnifs wie 1 : 3 enthielt, wurde mit etwas Kohlensäure genau in derselben Weise behandelt, wie ich oben angegeben habe, und der Niederschlag bei Abschlufs der Luft mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen und dann im luftleeren Raum über geschmolzenem Aetzkali getrocknet.

0,300 Grm. desselben, in einem passenden Apparat mit verdünnter Salzsäure behandelt, gaben 0,090 Grm. Kohlensäure. Aus der salzsauren Lösung erhielt man 0,178 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,139 Grm. kohlensauren Kalk. Die 0,178 Grm. schwefelsaurer Baryt entsprechen 0,116 Grm. Baryt, welche zu ihrer Sättigung 0,033 Grm. Kohlensäure verlangen. Zieht man diese 0,033 Grm. Kohlensäure von der gefundenen Kohlensäure ab, so bleiben 0,057 Grm. Kohlensäure übrig, welche 0,072 Grm. Kalk sättigen. Die gefundenen 0,139 Grm. CaO, CO_2 enthalten aber 0,077 Grm. Kalk. — 0,300 Grm. des Niederschlags enthalten also 5 Milligramm Kalk mehr, als dem Neutralitätsverhältnifs entspricht. Man hat

kohlensauren Baryt	0,149
„ Kalk	0,129
Kalk	0,005
Wasser	0,017
	0,300

Mit einer Auflösung, in welcher sich der Kalk zum Baryt = 1 : 2,6 verhielt, wurde ein ähnlicher Versuch gemacht.

0,208 Grm. Niederschlag, über geschmolzenem Kali im luftleeren Raum getrocknet, gaben 0,066 Grm. Kohlensäure, 0,109 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,107 Grm. kohlensauren Kalk. Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die Zusammensetzung des Niederschlags:

Kohlensaurer Baryt	0,091
„ Kalk	0,104
Kalk	0,001
Wasser	0,012
	0,208.

Ein gleicher Versuch mit einer Auflösung, in welcher $\bar{K} : B = 1 : 12$ war, lieferte folgendes Resultat. 0,343 Grm. Niederschlag gaben 0,090 Grm. Kohlensäure, 0,294 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,081 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus berechnet sich:

Kohlensaurer Baryt	0,247
„ Kalk	0,079
Kalk	0,001
Wasser	0,016
	0,343.

Den Ueberschufs an Kalk in dem ersten Versuch glaube ich einem weniger sorgfältigen Auswaschen, als man es in der Regel zu thun pflegte, zuschreiben zu müssen. Es ist wahrscheinlich, dafs dieser über das Neutralisationsverhältnifs hervorragende Mehrbetrag an Basis nur Kalk ist, weil der letztere in Wasser so viel schwerlöslicher ist, als Barythydrat.

In dem ersten Niederschlag hat man 0,139 Grm. CaO, CO_2, welche enthalten 0,005 Grm. freien Kalk; in dem zweiten 0,107 Grm. CaO, CO_2, welche enthalten 0,001 Grm. freien

Kalk; und in dem dritten Niederschlag 0,081 Grm. CaO, CO_2, welche enthalten 0,001 Grm. freien Kalk. Nimmt man unter obiger Voraussetzung das Mittel aus diesen drei Bestimmungen, dann hat man in 0,109 Grm. gefundenen kohlensauren Kalk 0,0023 Grm. freien Kalk, welche aus der Versuchsflüssigkeit nicht mit Kohlensäure, sondern mit kohlensaurem Kalk und Wasser verbunden niedergefallen waren. Corrigirt man nun die in obiger Tafel angeführten Versuche nach diesen Zahlen, so findet man, dafs die Verhältnifszahl β in gedachter Tabelle höchstens um eine Einheit in der ersten Decimale geändert wird. Ich habe diese Correction nicht eingeführt, weil dieselbe ohne wesentlichen Einflufs auf das allgemeine Resultat der Versuche ist.

Die Chemie betrachtet in ihrem einen, hauptsächlich cultivirten Haupttheil, die Art der chemischen Verwandlung, und die Materie in Rücksicht auf ihre chemischen Kräfte, nachdem die letzteren zu Ruhe gekommen sind. Chemischer Wechsel beruht aber auf der Stärke der Affinität. Diese Stärke habe ich bei zwei wichtigen anorganischen Basen in Beziehung zu einer Säure in dieser Arbeit zu vergleichen gesucht. Wie aber der erste Schritt in einer neuen Richtung nicht der sicherste und bestimmteste ist, wie neu entdeckte Instrumente im Anfang in der Regel nicht sehr vollkommen sind, und erst bei längerer Handhabung in sich selbst und in ihrer Anwendung verbessert und sicherer werden, so läfst auch dieser Versuch, die Stärke der chemischen Verwandtschaft zu bestimmen, sowie das gebrauchte Mittel noch Manches zu wünschen übrig.

Ich bin mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt.

Ueber ein neues fossiles Harz;

von *J. W. Mallet*, Dr. philos. in Dublin.

Dieses Mineral kommt in den Steingruben in der Nähe von Wigan (Lancashire) vor — derb, in kleinen runden schwarzen Tropfen, die nur in den kleinsten Splittern mit dunkelrothbrauner Farbe durchscheinend sind. Es ist spröde, von ziemlich glänzendem muschligem Bruch, und sein Pulver hat eine zimmtbraune Farbe und einen schwachen harzigen Geruch. Spec. Gewicht = 1,136. Härte = 3.

Beim Erhitzen auf Platinblech schwillt es an, entzündet es sich, und verbrennt wie Pech mit einem unangenehmen empyreumatischen Geruche und einer russenden Flamme. Nach der Verbrennung bleibt nur wenig graue Asche. In einem geschlossenen Rohre erhitzt giebt es Spuren von Wasser, schwillt an, schmilzt, und giebt öläbnliche, sehr übel riechende, empyreumatische Producte von gelbbrauner Farbe, die abdestilliren, und eine Kohle hinterlassen.

Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, kaustischen und kohlensauren Alkalien, und verdünnten Säuren unauflöslich. Selbst in starker Salpetersäure löst es sich nur langsam auf. Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser, Alkohol und Aether ausgekocht, und dann bei ungefähr 120° C. getrocknet.

Bei Verbrennung an der Luft haben 9,52 englische Grains 0,35 Asche gegeben, meistens aus kohlensaurer Kalkerde bestehend, nebst Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd.

Das Harz enthält kein Stickgas.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

6,32 gaben 17,78 Kohlensäure und 5,04 Wasser.
6,96 „ 19,68 „ „ 5,68 „

Das Harz also enthält in 100 Theilen :

	1.	2.
Kohlenstoff	76,74	77,15
Wasserstoff	8,86	9,05
Sauerstoff	10,72	10,12
Asche	3,68	3,68
	100,00	100,00.

Nach der Formel $C_{10}H_7O$ berechnet sollte es enthalten:

Kohlenstoff	77,05
Wasserstoff	8,99
Sauerstoff	10,28
Asche (gefunden)	3,68
	100,00

welchen Zahlen die gefundenen sehr gut entsprechen; weil aber die meisten Harze eine Formel haben, die auf 40 Aequivalente Kohlenstoff sich bezieht, so sollte vielleicht die Zusammensetzung dieser Substanz genauer $C_{40}H_{28}O_4$ geschrieben werden.

Da seine Härte beträchtlich gröfser als die der anderen ähnlichen Körper ist, so möchte dieses Mineral durch die Namen *Skleretinit* (σκληρὸς - ῥητίνη) unterschieden werden.

Ausgegeben den 23. December 1852.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXV. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft;

von *R. Bunsen*.

Erste Abhandlung.

Die Kraft, welche als Ursache der chemischen Verbindung und Trennung betrachtet wird, läfst sich bekanntlich durch die mannichfachsten Einflüsse erhöhen und schwächen. Ihre Gröfse wechselt unter dem Einflusse des Lichts, der Wärme und Electricität; sie ist eine andere, wenn das Verhältnifs der wirkenden Massen sich ändert, und wird wesentlich von dem Aggregatzustande der Materie, so wie von dem Contacte derselben mit substantiell verschiedenen Stoffen bedingt. Man kann sie daher als eine Function aller dieser Einflüsse betrachten. Wäre die mathematische Form dieser Function bestimmbar, so würde dadurch ein Mafs für die absolute Gröfse der Kraft selbst gegeben seyn.

Claude Berthollet, der berühmte Verfasser der chemischen Statik, ist der erste gewesen, welcher die Ursache der chemischen Erscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet hat. Seine geistvollen Anschauungen führten ihn zur Annahme des nach ihm benannten, noch heute als gültig

betrachteten Gesetzes der Massenwirkung, durch welches er das Abhängigkeitsverhältnifs ausdrücken zu können glaubte, in welchem die Verwandtschaft zu der Masse sich verbindender Stoffe steht. Diesem Gesetze zufolge theilt sich ein Körper, dem zwei ihrer Natur und Masse nach verschiedene im Ueberschufs vorhandene Stoffe zur chemischen Verbindung dargeboten werden, nach einem Verhältnifs in diese Stoffe, das dem Producte aus deren relativen Massen in ihre absolute Verwandtschaftskraft proportional seyn soll. Nennt man die Masse der beiden im Uebermafs vorhandenen Stoffe *A* und *B*, die respectiven Coëfficienten, welche ihre absolute Verwandtschaftskraft zu dem Körper *C* ausdrücken, α und β, so werden sich die von *A* und *B* mit *C* in Verbindung getretenen Mengen *a* und *b* wie $\alpha A : \beta B$ verhalten, wodurch das relative Verhältnifs der absoluten Verwandtschaft von *A* zu *C* und von *B* zu *C* in der Gleichung $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{a\,B}{b\,A}$ gegeben wäre. Es schien mir von grofsem Interesse, die Richtigkeit dieses Gesetzes, das noch jeder experimentellen Bestätigung entbehrt, einer Prüfung zu unterwerfen. Bei dieser Prüfung hat sich keinesweges diefs Berthollet'sche, sondern ein ganz anderes Gesetz ergeben, das nicht unwichtige Aufschlüsse über die Wirkungsweise der Verwandtschaft verspricht. Der Inhalt dieses neuen Gesetzes läfst sich in folgende vier Sätze zusammenfassen:

1) Werden dem Körper *A* zwei oder mehrere im Ueberschufs vorhandene Körper *B*, *B'* . . . zur Verbindung unter den dazu günstigen Umständen dargeboten, so wählt sich der Körper *A* von den Körpern *B*, *B'* . . . stets nur solche Mengen aus, welche in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnifs zu einander stehen, so dafs also neben 1, 2, 3 . . . Atomen der einen Verbindung stets 1, 2, 3, 4 . . . Atome der andern entstehen.

2) Bildet sich auf diese Art neben einem Atom der Verbindung $A + B$ ein Atom der Verbindung $A + B'$, so läfst sich die Masse des Körpers B gegen die von B' bis zu einer gewissen Grenze vermehren, ohne dafs jenes Atomverhältnifs dadurch eine Aenderung erleidet. Wird aber diese Grenze überschritten, so springt das Atomverhältnifs plötzlich von 1 : 1 auf 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 etc. um. Die Masse des einen Körpers läfst sich nun wieder ohne Aenderung dieses letztern Atomverhältnisses vermehren, bis eine abermalige Grenze erreicht wird, wo dasselbe von Neuem in ein anderes übergeht u. s. f.

3) Wirkt ein Körper A reducirend auf eine im Ueberschufs vorhandene Verbindung $B + C$, so dafs C unter Bildung einer Verbindung von A und B frei wird, so ist, wenn C auf die neugebildete Verbindung reducirend zurückwirken kann, das Endresultat der Zersetzung ein solches, dafs der reducirte Theil von $B + C$ gegen den nicht reducirten in einem einfachen Atomverhältnifs steht.

4) Auch bei diesen Reductionen kann die Masse des einen Gemengtheils ohne Aenderung des vorhandenen Atomverhältnisses bis zu einer gewissen Grenze vermehrt werden, über welche hinaus dann ebenfalls sprungweise Aenderungen derselben, aber immer nach kleinen rationellen Zahlen entstehen.

Man darf sich nicht wundern, dafs diese merkwürdigen Beziehungen bisher unbeachtet geblieben sind, da sie nur da hervortreten, wo die Verbindungserscheinungen, welche davon beherrscht werden, vollkommen gleichzeitig vor sich gehen. Denn wenn sich auch ursprünglich der Körper A von dem Körper B und C in einem einfachen Atomverhältnifs zu einander stehende Mengen zur Verbindung auswählte, die Verbindung von A mit B aber in kürzerer Zeit vor sich ginge als die von A und C, so müfste sich dadurch nothwendig während der Dauer des ganzen Vorgangs das Verhältnifs von B zu C

und mit diesem auch das gegenseitige Atomverhältnifs der neben einander entstehenden Verbindungen ändern, so dafs nur ein gemischtes, nicht mehr rationales Verhältnifs beobachtet werden könnte. Dasselbe müfste nicht minder auch da eintreten, wo die Mengung der sich neben einander verbindenden Stoffe gleich anfangs keine homogene war. Das Gesetz wird mithin nur da erkennbar seyn, wo diese Verhältnisse nicht störend eingreifen, wie bei brennbaren Gasgemengen, die sich vor der Verbrennung im statischen Gleichgewichte befinden. Ich werde daher bei den nachfolgenden Untersuchungen von solchen Gemengen zunächst ausgehen.

Verpufft man Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer zur vollständigen Verbrennung unzulänglichen Menge Sauerstoff, so theilt sich derselbe in die beiden Gase, und zwar *dem* angeführten Gesetze zufolge stets so, dafs die neben einander erzeugten Mengen Kohlensäure und Wasser in einem einfachen Atomverhältnifs zu einander stehen.

Kennt man das Volumen des zur Verbrennung benutzten Sauerstoffs O und die bei der Verbrennung eintretende Contraction C, so erhält man das Volumen des verbrauchten Kohlenoxyds k und das Volumen des verbrannten Wasserstoffs h aus den Bedingungsgleichungen:

$$\tfrac{1}{2}\,k + \tfrac{3}{2}\,h = C$$

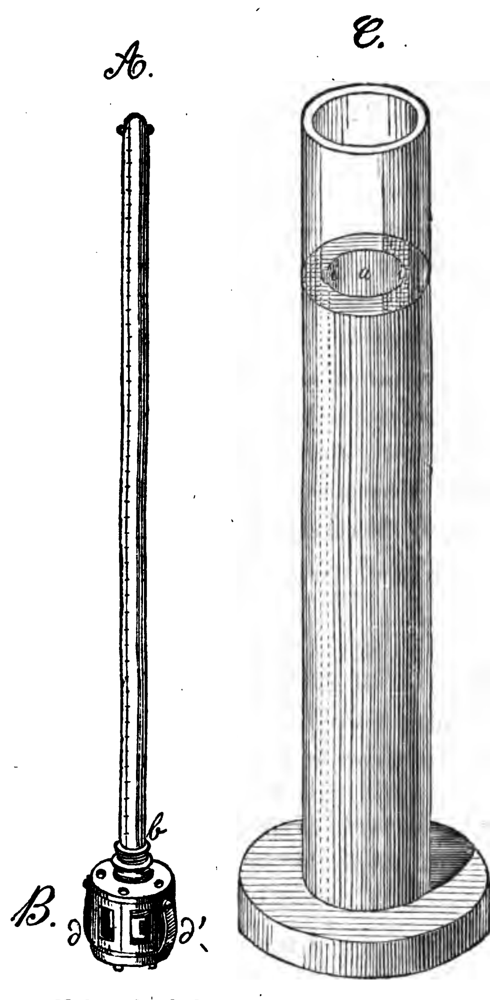
$$\tfrac{1}{2}\,k + \tfrac{1}{2}\,h = O$$

und mithin

$$3\,O - C = k$$

$$C - O = h.$$

Für die Versuche war es von Wichtigkeit, die Gase unter einem beliebigen Druck verbrennen zu können. Um diefs zu bewerkstelligen, wurde der in umstehender Figur abgebildete Apparat benutzt. *A* ist ein gewöhnliches Eudiometer, wie ich es bei Gasbestimmungen zu benutzen pflege. Dasselbe ist von etwas starker Glaswandung und mit Siegellack in die Schraubenhülse bei *b* eingekittet. Vermittelst dieser Hülse läfst sich



die abgeschliffene Mündung des Instruments gegen eine am Boden des kleinen eisernen Stuhls *B* festliegende vulkanisirte Kautschuckplatte schrauben, und dadurch luftdicht verschliefsen. Der Stuhl *B*, welcher bei *d d'* mit zwei Stahlfedern versehen ist, pafst locker in die Ausbohrung *a* des mit einem Glasaufsatz versehenen Holzcylinders *C*, und zwar so, dafs die kleinen Federn in den Coulissen *i i* auf- und niedergehen und das Instrument in jeder Höhe festhalten. Dreht man diefs zu einer beliebigen Höhe emporgeschobene Eudiometer nach rechts oder links um seine Achse, so läfst sich dadurch die Mündung desselben bei jedem Drucke des Gasinhalts beliebig öffnen oder schliefsen, da nur die Schraubenhülse, nicht aber die mit dem Stuhl *B*

durch die Coulissen festgehaltene Schraubenmutter derselben um ihre Achse drehbar ist.

Bei den Analysen habe ich mich der von mir gewöhnlich angewandten Methoden bedient, die ich als bekannt voraussetzen zu dürfen glaube. Sobald die Beobachtungen bis zur Verbrennung des Gasgemenges gediehen sind, wird das verschlossene Eudiometer in den mit Quecksilber gefüllten Holzcylinder gebracht, geöffnet, der verlangte Druck im Gase hergestellt, und in dem bei diesem Druck wieder verschlossenen Instrument die Verbrennung bewirkt.

Von den zu den Versuchen benutzten Gasen wurde der Wasserstoff durch Electrolyse und das Kohlenoxydgas aus ameisensaurer Magnesia mit Schwefelsäure dargestellt, und das letztere mit Aetzkali behandelt, worauf es sich bei einer damit angestellten Analyse als völlig rein erwies.

Zu den ersten Versuchen diente das nachstehende Gasgemenge:

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Electrolytisches Knallgas	42,7	22°,2 C.	0m,6232	24,61
Nach Zusatz v. Kohlenoxydgas	132,0	22°,2 C.	0m,7350	89,73.

Zusammensetzung des Gases in 100 Theilen:

	I.
Kohlenoxyd	72,57
Wasserstoff	18,29
Sauerstoff	9,14
	100,00.

Von diesem Gase wurden zwei Portionen verwandt.

Erste Portion bei 0m,7338 und 22°,3 C. im Dunkeln verbrannt:

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	145,8	22°,3 C.	0m,7338	98,92
Nach der Verbrennung	124,1	22°,4 C.	0m,7318	83,93.

Contraction von 100 Vol. Gas C = 15,14
Verbrannter Sauerstoff in 100 Vol. Gas O = 9,14.
Verbrannte Bestandtheile in 100 Vol. Gas :

	gefunden II.		berechnet
Kohlenoxyd	12,28	2 Vol.	12,19
Wasserstoff	6,00	1 Vol.	6,09
	18,28		18,28.

Zweite Portion bei 0m,7324 und 22°,5 C. im Dunkeln verbrannt :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	255,3	22°,5 C.	0m,7324	172,76
Nach der Verbrennung	216,2	22°,3 C.	0m,7318	146,28.

Contraction von 100 Vol. Gas C = 15,33
Verbrannter Sauerstoff in 100 Vol. Gas O = 9,14.
Verbrannte Bestandtheile in 100 Vol. Gas :

	gefunden III.		berechnet
Kohlenoxyd	12,09	2 Vol.	12,19
Wasserstoff	6,19	1 Vol.	6,09
	18,28		18,28.

Zu den folgenden Versuchen diente das nachstehende Gasgemenge :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Electrolytisches Knallgas	57,6	22°,4 C.	0m,6422	34,19
Nach Zusatz v. Kohlenoxydgas	130,3	22°,5 C.	0m,7085	85,32.

Zusammensetzung des Gases in 100 Vol. :

	IV.
Kohlenoxyd	59,93
Wasserstoff	26,71
Sauerstoff	13,36
	100,00.

Diefs Gemenge gab im Tageslichte bei 0m,3952 und 22°,5 C. verbrannt :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	119,5	22°,5 C.	0m,7293	80,52
Nach der Verbrennung	87,2	22°,5 C.	0m,7293	58,76.

Contraction von 100 Vol. Gas C = 27,02

Verbrannter Sauerstoff in 100 Vol. Gas O = 13,15.

Verbrannte Bestandtheile in 100 Vol. Gas :

	gefunden V.		berechnet
Kohlenoxyd	13,06	1 Vol.	13,36
Wasserstoff	13,66	1 Vol.	13,36.

Bei Versuch I war das Verhältnifs des Sauerstoffs zu den brennbaren Gasen 10 : 99,4 und das des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd 10 : 39,7. Das Gemenge gab in zwei Versuchen (II und III) auf 1 Vol. verbrannten Wasserstoff 2 Vol. verbranntes Kohlenoxydgas. Aus dem Umstande, dafs die im Eudiometer verbrennende Gassäule bei beiden Versuchen eine verschieden lange war, läfst sich zunächst der Schlufs ziehen, dafs wenigstens *innerhalb gewisser Grenzen* die Dichtigkeit eines Gasgemenges keinen Einflufs auf das Verhältnifs der darin verbrennenden Gemengtheile ausübt. Denn wenn auch die Gase unter gleichem Druck entzündet werden, so erzeugte doch die von oben nach unten fortschreitende Verbrennung in dem unteren erst später entzündeten Theile der Gassäule eine Compression, deren Gröfse mit der Länge dieser Gassäule variiren mufste.

Zu dem darauf folgenden Versuche wurde das Gasgemenge IV verwandt, welches auf 10 Sauerstoff nur 64,9 brennbare Gase und auf 10 Wasserstoff nur 22,2 Vol. Kohlenoxyd enthielt. Es gab gleiche Volumina der Verbrennungsproducte (V).

Das nachstehende Gasgemenge (VI) lieferte wieder ein anderes aber ebenfalls rationales Verhältnifs :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Electrolytisches Knallgas	104,0	22°,3 C.	0m,6713	64,55
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	150,0	22°,5 C.	0m,7358	101,98.

Zusammensetzung des Gases in 100 Vol.:

	VI.
Kohlenoxyd	36,70
Wasserstoff	42,17
Sauerstoff	21,13
	100,00.

Das Gas wurde in drei Portionen verbrannt:

Erste Portion bei 0m,7264 und 22°,5 C. im Sonnenlicht verbrannt:

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	168,1	22°,5 C.	0m,7264	112,82
Nach der Verbrennung	80,2	22°,6 C.	0m,7252	53,72.

Contraction von 100 Vol. Gas C = 52,38
Verbrannter Sauerstoff O = 21,13.

Verbrannter Antheil in 100 Vol. Gas:

	gefunden VII.		berechnet
Kohlenoxyd	11,01	1 Vol.	10,56
Wasserstoff	31,25	3 Vol.	31,70
	42,26		42,26.

Zweite Portion bei 0m,7230 und 22°,6 C. im Dunkeln verbrannt:

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	113,4	22°,6 C.	0m,7234	75,77
Nach der Verbrennung	58,2	22°,7 C.	0m,6667	35,81.

Contraction in 100 Vol. Gas C = 52,74
Verzehrter Sauerstoff O = 21,13.

Verbrannter Antheil in 100 Vol. Gas:

	gefunden VIII.		berechnet
Kohlenoxyd	10,65	1 Vol.	10,57
Wasserstoff	31,61	3 Vol.	31,69
	42,26		42,26.

Dritte Portion bei 0m,3169 und 22°,0 C. im Tageslicht verbrannt :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	272,3	22°,0 C.	0m,3169	79,86
Nach der Verbrennung	59,0	22°,7 C.	0m,6938	37,79.

Contraction in 100 Vol. Gas C = 52,68

Verzehrter Sauerstoff O = 21,13.

Verbrannter Antheil in 100 Vol. Gas :

	gefunden IX.		berechnet
Kohlenoxyd	10,71	1 Vol.	10,59
Wasserstoff	31,55	3 Vol.	31,77
	42,26		42,26.

Der folgende Versuch wurde mit dem nachstehenden Gasgemisch angestellt :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandtes Knallgas	65,7	22°,7 C.	0m,6321	38,35
Nach Zulassung v. Wasserstoff	98,0	22°,8 C.	0m,6645	60,11
Nach Zulassung v. Kohlenoxyd	151,9	23°,0 C.	0m,7165	100,38.

Zusammensetzung des Gases in 100 Vol. :

	X.
Kohlenoxyd	40,12
Wasserstoff	47,15
Sauerstoff	12,73
	100,00.

Bei 23° C. und 0m,7200 im diffusen Tageslicht verbrannt :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Vor der Verbrennung	168,6	23°,0 C.	0m,7194	111,87
Nach der Verbrennung	112,4	23°,0 C.	0m,7206	74,71.

Contraction in 100 Vol. Gas C = 33,22
Verbrannter Sauerstoff O = 12,73.

	gefunden XI.		berechnet
Kohlenoxyd	4,97	1 Vol.	5,09
Wasserstoff	20,49	4 Vol.	20,37
	25,46		25,46.

Ein anderes Gemenge von nicht bestimmter Zusammensetzung gab:

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandtes Gasvolumen	187,9	19°,8 C.	0m,4389	76,90
Nach der Explosion	155,9	20°,0 C.	0m,4063	59,02
Nach Absorption d. Kohlensäure	142,2	20°,1 C.	0m,4082	54,07.

Es waren also verbrannt:

	gefunden XII.		berechnet
Kohlenoxyd	4,95	1 Vol.	5,07
Wasserstoff	10,27	2 Vol.	10,15
	25,22		25,22.

In dem Gemenge VI verhält sich der Sauerstoff zu den brennbaren Gasen wie 10 : 37,3 und der Wasserstoff zum Kohlenoxyd wie 10 : 8,7. Die drei mit denselben angestellten Verbrennungen VII, VIII, IX zeigen, dafs jedesmal 3 Vol. Wasserstoff neben 1 Vol. Kohlenoxydgas verbrannten, mochte der Druck des Gases 0m,7264 oder 0m,3169 betragen, mochte ferner die Verbrennung im Dunkeln oder im Sonnenlicht vor sich gehen. Bei dem Gasgemenge X war das Verhältnifs des Sauerstoffs zu den verbrennlichen Bestandtheilen 10 : 68,5 und das des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd dem obigen sehr nahe kommend 10 : 8,5. Von dieser Mischung wählte sich der Sauerstoff auf 4 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Kohlenoxyd aus (XI). Bei dem letzten Gemenge endlich entstand durch die Verbrennung neben 2 Vol. Wasserdampf 1 Vol. Kohlensäure (XII).

Fafst man die Resultate dieser Versuche zusammen, so ergiebt sich, dafs von den verschiedenen Gasgemengen, welche einem zur Verbrennung unzureichenden Volumen Sauerstoff dargeboten wurden, Mengen verbrannten, die fünf wasserhaltigen Kohlensäuren von der nachstehenden Form entsprechen:

$$\dot{H}\,\ddot{C}_2,\ \dot{H}\,\ddot{C},\ \dot{H}_2\ddot{C},\ \dot{H}_3\ddot{C},\ \dot{H}_4\ddot{C}.$$

Der Gedanke, dafs die Verbrennung nach diesen Atomverhältnissen in der Bildung wirklicher Hydrate ihren Grund habe, bietet sich unmittelbar dar. Allein bei näherer Betrachtung gewinnt man bald die Ueberzeugung von der Unzulässigkeit einer solchen Vorstellungsweise. Es läfst sich nämlich leicht der Beweis führen, dafs Kohlensäure, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, keine Verbindung mit Wasser eingehen kann. Ich habe bei einer noch nicht veröffentlichten Arbeit über Gasabsorption in Flüssigkeiten gefunden, dafs der bei 19°,6 C. 0,8545 und bei 4°,4 C. 1,4698 betragende Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für Wasser innerhalb der untersuchten Grenzen der Dichtigkeit des der Absorption unterworfenen Gases auf das Schärfste proportional bleibt, mithin ein Verhalten zeigt, das mit der Bildung eines Hydrats der Kohlensäure in keiner Weise vereinbar ist. Es ist daher schon aus diesem Grunde unglaublich, dafs die Kohlensäure nicht weniger als vier und vielleicht noch mehr Hydrate bilden sollte. Aber wollte man selbst zu dieser hypothetischen Annahme seine Zuflucht nehmen, so würde es allen chemischen Erfahrungen widersprechen, dafs sich die Verbindung $\dot{H}_2\ddot{C}$ bei der niedrigsten Temperatur, die Verbindung $\dot{H}_3\ddot{C}$ bei einer höheren, und das Hydrat $\dot{H}_4\ddot{C}$ bei der höchsten Temperatur bilden sollte. Es ist vielmehr eine, wie ich glaube, in allen bisher bekannten Fällen bewährte Erfahrung, dafs die niederen Hydrate der Säuren viel höhere Temperaturen ohne Zersetzung ertragen als die mehr Atome Wasser enthaltenden. Man kann

daher nicht annehmen, dafs die bei der höchsten Verbrennungstemperatur entstehende Verbindung $\dot{H}_4\ddot{C}$ in einer niedrigeren nicht mehr gebildet werden könne, sondern statt derselben nur die weniger Wasseratome enthaltende $\dot{H}_3\ddot{C}$ oder $\dot{H}_2\ddot{C}$ oder $\dot{H}\,\ddot{C}_2$ etc. Aber noch ein anderer Umstand spricht auf das Entscheidendste gegen die erwähnte Hypothese. Es kann nämlich keine einzige der vielen uns bekannten Verbindungen von Säuren mit mehreren Atomen Wasser in sehr hohen Temperaturen bestehen, während jene Hydrate der Kohlensäure nur in den höchsten Temperaturen sich bilden, bei der Abkühlung dagegen wieder in Kohlensäure und Wasser zerfallen müfsten. Wollte man auch allen diesen Widersprüchen durch die neüe Voraussetzung entgehen, dafs in so hohen Temperaturen, wie sie bei Gasverbrennungen auftreten, gerade das Gegentheil von dem eintreten könne, was wir bei geringeren Hitzegraden beobachten, so würde man sich dadurch nur in neue Schwierigkeiten verwickeln, denn es giebt noch andere hierhergehörige Erscheinungen, welche sich selbst durch eine solche Annahme nicht erklären lassen.

Leitet man Sauerstoff über glühende Kohlen, so bildet sich Kohlensäure, die durch fortgesetzte Einwirkung der Kohle vollständig in Kohlenoxydgas übergeht. Ersetzt man das Sauerstoffgas durch Wasserdampf, so erfolgt gleichfalls eine Oxydation der Kohle unter Ausscheidung des Wasserstoffs. Allein der Procefs schreitet nicht bis zur völligen Kohlensäurebildung fort, sondern bleibt auf dem Punkte stehen, wo neben 4 Vol. Wasserstoff genau 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Kohlenoxydgas gebildet sind. Die nachstehende, bereits bei einer andern Gelegenheit von mir mitgetheilte Analyse eines auf die angegebene Weise erhaltenen Gasgemenges zeigt diefs auf das Deutlichste.

	gefunden		berechnet
Wasserstoff	56,52	4 Vol.	57,14
Kohlenoxyd	28,71	2 Vol.	28,57
Kohlensäure	14,77	1 Vol.	14,29
	100,00		100,00.

Ganz derselben Zusammensetzung begegnet man in einer schon vor mehr als 50 Jahren von Clement und Desormes angestellten Analyse eines durch Wasserdampf aus Kohle erhaltenen Gases:

Wasserstoff	56,22
Kohlenoxyd	28,96
Kohlensäure	14,63
Grubengas	0,19 (?)
	100,00.

Wollte man auch hier annehmen, dafs das einfache rationale Atomverhältnifs der neben einander gebildeten Zersetzungsproducte in einer nach eben demselben Verhältnifs vollzogenen Verbindung derselben ihren Grund habe, so stöfst man auf einen unlösbaren Widerspruch. Man müfste nämlich, da die gebildeten Oxydationsproducte auf 3 At. Kohle 4 At. Sauerstoff enthalten, annehmen, dafs ein Körper von der Zusammensetzung der Mesoxalsäure sich in der Glühhitze gebildet, und bei der Abkühlung wieder zu Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt habe, wenn man nicht anders zu der noch ungereimteren Vorstellung seine Zuflucht nehmen will, dafs eine den erhaltenen Zersetzungsproducten entsprechende organische Verbindung $C_3H_4O_4$ in der Glühhitze wirklich bestanden habe, bei dem Abkühlen aber wieder in Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfallen sey.

Besonders merkwürdig ist das Verhalten des Cyans bei der unvollkommenen Verbrennung. Es entsteht dabei neben freiwerdendem Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, die ganz, wie das aufgestellte Gesetz es fordert, ein einfaches

Atomverhältnifs zu einander behaupten. Die Ausführung des Versuchs ist mit Schwierigkeiten verbunden, da es nur bei Verbrennungstemperaturen gelingt, die niedrig genug sind, um die theilweise Oxydation des Stickstoffs zu verhindern. Diefs erlangt man nur dadurch, dafs man die Grenze der Entzündlichkeit des Cyans durch Präliminärversuche ermittelt, und darauf ein der Entzündlichkeitsgrenze nahe stehendes Gemisch so weit comprimirt, bis die Entzündlichkeitsgrenze eben überschritten ist, und die Verbrennung im Eudiometer ohne Quecksilbersublimation vor sich geht. Der Versuch gab:

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Trockenes Cyan	160,1	23°,3 C.	0m,1789	26,39
Nach Zusatz v. trockener Luft	413,2	23°,2 C.	0m,4292	163,47
Nach Zusatz v. trock. Sauerstoff	451,5	23°,2 C.	0m,4654	193,68
Nach Zusatz v. trockenem Cyan	466,0	22°,5 C.	0m,4741	204,18.

Das noch nicht durch den electrischen Funken entzündliche Gemenge wurde so stark comprimirt, dafs das Volumen 466,0 nur noch 314,0 betrug. Nach der nun leicht erfolgenden Entzündung ergab sich für den Gasrückstand:

Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
477,9	21°,9 C.	0m,4890	216,36.

Nennt man C' die nach der Verbrennung eingetretene Ausdehnung, O das angewandte und verbrannte Sauerstoffvolumen, so findet man die gebildete Kohlensäure c und das erzeugte Kohlenoxydgas $c_{,}$ aus den Bedingungsgleichungen $c = O - C'$; $c_{,} = 2\,C'$. Für den Versuch ist $O = 28{,}87$ und $C' = 5{,}965$. Daraus folgt die Zusammensetzung der Verbrennungsproducte:

	gefunden		berechnet
Stickstoff	17,42	3 Vol.	17,42
Kohlenoxyd	11,93	2 Vol.	11,61
Kohlensäure	22,90	4 Vol.	23,22
	52,25		52,25.

Das diese Verbrennungsproducte liefernde Gas aber bestand aus :

Cyan	18,05
Sauerstoff	28,87
Stickstoff	53,08
	100,00.

Man sieht daher, dafs der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Cyans nicht blofs zu Kohlensäure oder zu Kohlenoxyd, sondern zu beiden verbrannte, und zwar auch hier in einem einfachen Atomverhältnifs, gleich als ob die Verbindung $\dot{C}\,\ddot{C}_2$ oder C_3O_5 sich gebildet hätte. Da man durch Veränderung der angewandten Gasmischung die Grenze, wo diefs beobachtete Atomverhältnifs in ein anderes übergeht, nicht erreichen kann, ohne dem störenden Einflusse einer gleichzeitigen Oxydation des Stickstoffs ausgesetzt zu seyn, so habe ich auf weitere Versuche mit cyanhaltigen Gasgemengen verzichten müssen.

Einen weniger beschränkten Spielraum gestatten Versuche mit einem Gemenge von Kohlensäure mit Wasserstoff und Sauerstoff, bei deren Verbrennung die vorhandene Kohlensäure gleichzeitig den reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs und den oxydirenden des Sauerstoffs ausgesetzt wird. Es zeigt sich dabei die merkwürdige Thatsache, dafs auch die Reductionserscheinungen in der Art vor sich gehen, dafs der reducirte Theil zu dem nichtreducirten in einem einfachen Atomverhältnifs steht.

Die Contraction, welche ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff durch Verbrennung mit Knallgas erleidet, ist dem Volumen des gebildeten Kohlenoxydgases gleich. Da ferner dieses letztere der reducirten Kohlensäure dem Volumen nach gleich ist, so darf man nur die beobachtete Contraction von dem ursprünglich im Gasgemenge vorhandenen Kohlensäurevolumen abziehen, um den Theil der Kohlensäure zu erhalten, welcher sich der Reduction entzogen hat.

Die Berechnung der nachstehenden Versuche stützt sich auf diese Beziehungen :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Angewandte Kohlensäure	184,6	23°,0 C.	0m,1826	31,09
Nach Zusatz v. Wasserstoff	378,4	23°,3 C.	0m,3832	133,61
Nach Zusatz v. Knallgas	639,4	23°,4 C.	0m,6201	365,23
Nach der Verbrennung	356,4	23°,4 C.	0m,3503	115,00.

Daraus folgt die Zusammensetzung des zur Verbrennung benutzten Gases :

Kohlensäure	8,52
Wasserstoff	70,33
Sauerstoff	21,15
	100,00.

Contraction bei der Verbrennung C = 18,61.

Der reducirte Theil der Kohlensäure steht daher zu dem nicht reducirten in folgendem Verhältnifs :

	gefunden		berechnet
Kohlenoxyd	18,61	3 Vol.	18,65
Kohlensäure	12,48	2 Vol.	12,44.

Der Vorgang war daher so, als ob fünf At. Kohlensäure zu der Verbindung C_5O_7 reducirt, oder als ob die Verbindung $\dot{C}_3\ddot{C}_2$ gebildet worden wäre.

Das bei dem letzten Versuche nach der Verbrennung zurückgebliebene Gasvolum 115,00 abermals mit Knallgas versetzt und verbrannt gab :

	Vol.	Temp.	Druck	Vol. bei 0° u. 1m Druck
Nach Zusatz von Knallgas	689,5	23°,4 C.	0m,6651	422,43
Nach der Explosion	362,0	22°,2 C.	0m,3566	119,59.

Daraus folgt die Zusammensetzung des Gases vor der Verbrennung :

Kohlenoxyd	4,41
Kohlensäure	2,96
Wasserstoff	68,37
Sauerstoff	24,26
	100,00.

Ausdehnung bei der Verbrennung $C = 4{,}57$.

Dann folgt :

	gefunden		berechnet
Zu Kohlensäure oxydirtes Kohlenoxyd	4,59	1 Vol.	4,65
Rückständiges Kohlenoxyd	14,02	3 Vol.	13,96
	18,61		18,61.

Der oxydirte und nicht oxydirte Theil des Kohlenoxyds würde daher einer Verbindung C_4O_5 oder $\dot{C}_3\ddot{C}$ entsprechen.

Fafst man das Resultat aller dieser Versuche zusammen, so ergiebt sich, dafs die reducirende und oxydirende Wirkung des Sauerstoffs in der Art erfolgte, als ob dabei die Verbindungen :

$\dot{C}_2\ddot{C}$, $\dot{C}_3\ddot{C}$, $\dot{C}\,\ddot{C}_2$, $\dot{C}_3\ddot{C}_2$, $H\ddot{C}_2$, $H\ddot{C}$, $H_2\ddot{C}$, $H_3\ddot{C}$, $H_4\ddot{C}$

entstanden wären.

Würden wir die so gefundenen Formeln, die fast alle unbekannten Zusammensetzungen entsprechen, als Ausdrücke für wirklich existirende Stoffe betrachten dürfen, so wäre der Weg gefunden, die Atomverhältnisse noch unbekannter Verbindungen auf experimentellem Wege vorauszubestimmen. Welche Bedeutung man aber diesen merkwürdigen Formeln auch beilegen will, und welche anderen Beziehungen noch in ihnen verborgen liegen mögen, immer wird man sie schon jetzt als den Ausdruck einer eigenthümlichen Wirkungsweise der Verwandtschaft betrachten und die darin auftretenden Zahlen als „*Verwandtschaftscoëfficienten*“ von den „*Verbindungscoëfficienten*“ oder Atomzahlen unterscheiden müssen. Obgleich schon die Resultate der vorliegenden Untersuchung unsere Vorstellungen von der Wirkungsweise der Verwandtschaft nicht unwesentlich modificiren dürften, so enthalte ich mich doch für jetzt noch jeder Deutung des mitgetheilten Gesetzes. Es scheint mir vielmehr unerläfslich, dasselbe auch für tropfbare Flüssigkeiten erst noch im weiteren Umfange nachzuweisen, und die Bedingungen festzustellen, von denen die Aenderung der Verwandtschaftscoëfficienten abhängig ist. Die Grenzen,

bei welchen diese Coëfficienten plötzlich aus einem rationalen Verhältnifs in ein anderes überspringen, wo also die Verwandtschaft sich gleichsam in der Nähe des labilen Gleichgewichts befindet, versprechen die wichtigsten Aufschlüsse über die hier gewifs in ihren kleinsten Wirkungen erkennbaren Einflüsse anderer Kräfte, namentlich des Lichtes und der Wärme, so wie der Masse und des Contactes auf die Verwandtschaft. Ich behalte mir daher vor, auf diese Beziehungen in einer späteren Arbeit ausführlicher zurückzukommen.

Das Silber als Einheit für die Messung des electrischen Leitungswiderstandes;

von Dr. *Wilhelm Langsdorf.*

Die geringe Uebereinstimmung, welche unter den Angaben verschiedener Physiker über die relativen electrischen Leitungswiderstände der Metalle stattfindet, giebt der Vermuthung Raum, dafs die Leitungsfähigkeit der Metalle nicht allein von der chemischen Beschaffenheit der Drähte abhängt, sondern dafs hierbei noch andere Einflüsse mitwirken, auf welche bis jetzt noch wenig Werth gelegt worden ist.

Die Hauptschwierigkeit, welche sich einer Vergleichung der verschiedenen Angaben über das Leitungsvermögen der Metalle entgegenstellt, besteht in dem Mangel eines festen, überall leicht zugänglichen Normalmafses.

Die Versuche von Lenz *) und Riefs **) sind auf chemisch reines Kupfer, die des jüngern Becquerel ***)

---

*) Pogg. Ann. XXXIV, 427; XLIV, 349; XLV, 105.

**) Pogg. Ann. XLV, 20.

***) Pogg. Ann. LXX, 243.

auf ausgeglühtes Silber (ebenfalls chemisch rein), als Einheit bezogen. Die grofsen Schwankungen jedoch, welche bei diesen Mafseinheiten sich zu zeigen pflegen, bewogen Jacobi*), von einem derartigen natürlichen Mafs ganz abzusehen und durch Herstellung eines bestimmten Etalons aus Kupferdraht die bei natürlichen Mafseinheiten bis jetzt nicht beseitigten Unregelmäfsigkeiten zu umgehen.

So schätzenswerth indessen auch ein derartiges festes Normalmafs für den Verkehr von Academien ist, so dürfte es doch kein überflüssiges Bestreben seyn, wieder auf ein natürliches, d. h. überall leicht darstellbares Mafs zurückzukommen und durch nähere Untersuchung der Verfahrungsweisen zur Darstellung der Drähte diejenige zu ermitteln, bei welcher man Drähte von constanter Leitungsfähigkeit erhält.

Das Bestreben, eine solche Methode aufzufinden, war die Veranlassung zu der gegenwärtigen Arbeit, welche mir durch die bereitwillige Güte des Herrn Professor Buff zu Giefsen, der mir die Benutzung der vorzüglichen Instrumente des physikalischen Kabinets daselbst gestattete und mich mit seinem wissenschaftlichen Rath unterstützte, hauptsächlich möglich gemacht wurde.

Das Silber erscheint durch seine leichte Darstellbarkeit in chemisch reinem Zustand, durch seine Leichtschmelzbarkeit, und die Eigenschaft, sich an der Luft, selbst in der Glühhitze, nicht zu oxydiren, als Mafseinheit des galvanischen Leitungswiderstandes vorzugsweise geeignet.

Dafs das Glühen den Leitungswiderstand des Silbers vermindert, hat bereits Becquerel (s. a. d. a. O.) bemerkt, und für das Verhältnifs der Leitungswiderstände vom geglühten zum ungeglühten Silberdraht den Werth $\frac{93,448}{100,00}$ gefunden.

---

*) Compt. rend. XXXIII, 277.

Die gegenwärtige Untersuchung hat jedoch zu dem Resultat geführt, dafs von einer solchen constanten Verhältnifszahl um defshalb keine Rede seyn kann, weil sich einerseits durch fortgesetztes Ziehen der Leitungswiderstand des Silberdrahts auf verschiedene Höhepunkte treiben läfst, und andererseits für das Glühverfahren ganz bestimmte Vorschriften gegeben werden müssen, wenn man Drähte von constanter Beschaffenheit erhalten will.

Die Drähte, mit welchen die folgenden Versuche angestellt wurden, sind aus chemisch reinem, wohl durchgeschmolzenem Silber (aus Chlorsilber erhalten) dargestellt. Auch habe ich einen Silberdraht, der sich im physikalischen Kabinet zu Giefsen vorfand und der als Grundlage zur Messung von Leitungswiderständen bisher gedient hatte, wiederholt geprüft und mit meinen dargestellten Normaldrähten verglichen.

Als galvanometrischer Mefswerkzeuge bediente ich mich eines Stromregulators und einer Tangentenboussole, deren Einrichtung in Buff's Grundzügen der Experimentalphysik (S. 334 und 294) näher beschrieben ist.

Der Argentandraht des Regulators enthält nach meiner im Giefser chemischen Laboratorium ausgeführten Analyse:

Kupfer	52,29
Nickel	9,93
Zink	37,59
Summe	99,81 pC. Verlust 0,19 pC.

Da das Zinkoxyd eine Spur von Nickeloxydul beigemengt enthielt, und am Kupferoxyd wahrscheinlich ein kleiner Verlust statt fand, so habe ich Ursache, folgende Zusammensetzung in runden Zahlen anzunehmen:

Kupfer	52,50
Nickel	10,00
Zink	37,50
Summe	100,00 pC.

Der Durchmesser des Argentandrahts ist zu 1,5042 Millim. und die Länge Einer Regulatorwindung zu 0,751 Meter angenommen. Jede Windung ist in 100 Theile getheilt.

An der Tangentenboussole lassen sich bei einiger Uebung noch $\frac{1}{20}$ Grade mit Sicherheit ablesen.

Möglichste Constanz der Kette suchte ich durch öftere Erneuerung der Säure und Anwendung Bunsen'scher Elemente bei mäfsigen Stromstärken, sowie durch schnelles Aufeinanderfolgenlassen der correspondirenden Versuche zu erreichen.

Die zu untersuchenden Drähte wurden allemal, mit möglichster Vermeidung alles nicht durchaus nothwendigen Biegens und Ziehens, auf eine 15 Centimeter im Durchmesser haltende Holzrolle aufgewickelt und sorgfältig befestigt.

Die Beobachtungsmethode bestand darin, einmal bei Ausschlufs des Regulators und Einschlufs des zu untersuchenden Drahts den Ablenkungswinkel der Nadel zu beobachten, und nachher, nach Ausschlufs des Silberdrahts, so viel Regulatordraht einzuschalten, dafs wieder derselbe Ausschlag entstand.

Zum völligen und plötzlichen Ausschliefsen des Regulatordrahts diente ein zollbreiter Kupferstreif, dessen stets blank gehaltene Enden zu diesem Zweck mit den Metallbelegungen der beiden Regulatorrollen in directe Verbindung gesetzt wurden.

Die Längen der Drähte wurden unmittelbar nach Anstellung der Versuche mit einem genau getheilten Meterstab direct gemessen und beim Ausspannen alles gewaltsame Ziehen sorgfältig vermieden.

Um die Querschnitte zu erhalten, bestimmte ich die specifischen Gewichte von 7 Drähten von verschiedenen Dicken und verschiedener äufserer Beschaffenheit.

Durch diese spec. Gewichtsbestimmungen, deren Resultate ich am Schlufs dieser Arbeit im Einzelnen mittheile, hat sich herausgestellt, dafs öfters gezogener Silberdraht ein spec. Gewicht bis zu 10,47 erhält, während dasselbe beim ausgeglühten Draht auf 10,43 zurücksinkt.

Für die gegenwärtige Untersuchung ist dieses Resultat insofern von Wichtigkeit, als daraus die Berechtigung hervorgeht, die erst in der vierten Stelle sich geltend machenden Verschiedenheiten im spec. Gewicht verschieden behandelter Silberdrähte ganz zu vernachlässigen und zur Vergleichung ihrer Leitungswiderstände wie folgt zu verfahren:

Man bestimmt das Gewicht der Längeneinheit (des Meters) und die Anzahl der dem Leitungswiderstande derselben entsprechenden Regulatorwindungen. Das Product beider repräsentirt die relative Gröfse des Leitungswiderstandes des betreffenden Drahts.

Zuerst wurde der Normaldraht des physikalischen Kabinets zu Giefsen untersucht, um ein absolut constantes Mafs zu erhalten. Um dem Leser über die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen vom Gesammtmittel einen Ueberblick zu verschaffen, will ich die mit diesem Draht angestellten Beobachtungen einzeln mittheilen und dann bei den übrigen Drähten mich nur auf die Angabe der Mittel und der Anzahl der Versuche beschränken.

Erste Versuchsreihe
angestellt mit dem Normalsilberdraht des physikalischen Kabinets zu Giefsen.

Länge 13,980 Meter, Gewicht 68,9288 Gramm (nach Buff):

I.		II.		III.		IV.		V.	
Ablenk.	Regul.-Wind.	Ablenk.	Regul.-Wind.	Ablenk.	Regul.-Wind.	Ablenk.	Regul.-Wind.	Ablenk.	Regul.-Wind.
28,30	5,62	28,40	5,63	20,60	5,60	26,20	5,65	32,25	5,61
28,30	5,64	28,30	5,64	20,60	5,60	26,25	5,66	32,60	5,64
28,30	5,64	28,35	5,66	20,75	5,61	26,40	5,61	30,30	5,66
28,30	5,64	28,25	5,64	20,75	5,60	26,40	5,63	30,00	5,64
28,45	5,60	28,40	5,61	20,80	5,58	26,60	5,61	30,10	5,66
28,30	5,66	28,35	5,63	20,85	5,60	26,35	5,64	33,80	5,59
28,35	5,64	28,60	5,57	21,25	5,58	26,60	5,62	33,65	5,66
28,30	5,66	28,50	5,58	21,25	5,57	26,60	5,62	33,60	5,68
28,40	5,59	28,50	5,58	21,15	5,63	26,25	5,66	33,75	5,68
28,25	5,64	28,45	5,56	21,10	5,66	26,45	5,66	33,90	5,66
Mittel	5,633	Mittel	5,610	Mittel	5,603	Mittel	5,636	Mittel	5,648

Gesammtmittel 5,626 (nach Buff 5,67).

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Länge	Gewicht	Gewicht Eines Meters	Regulator-Windungen	Anzahl der Versuche	Auf 1 Met. Silberdr. kommen Rg.-Wind.	Leitungswiderstand
13,980	68,9288	4,9305	5,626	50	0,4024	1,984

Bei der Darstellung und Behandlung der weiter untersuchten Silberdrähte ergaben sich folgende Wahrnehmungen:

1) Wird die nach dem Schmelzen in eine Form ausgegossene und zu einem Drahtstift ausgehämmerte Silbermasse fortgesetzt durch immer dünnere Oeffnungen des Zieheisens gezogen, ohne sie zu glühen, so wird der Draht sehr hart und elastisch und erreicht fast Stahlglanz. Glüht man dagegen denselben zwischen den einzelnen Durchzügen öfters, so wird er weich, von Ansehen matt, fast gesättigt weifs.

Wird ein sehr oft gezogener Draht 10- bis 20mal hintereinander geglüht, so verliert er zwar an seiner Weichheit nur wenig, dagegen wird er durch dieses wiederholte Glühen nach und nach brüchig, um so eher, je dicker der Draht ist. Die Bruchstellen zeigen dabei eine krystallinische Beschaffenheit.

2) Am einfachsten und regelmäfsigsten erfolgt das Glühen dadurch, dafs man den Draht in einen Ring zusammenwickelt (wobei das Hervorsehen einzelner Windungen sorgfältig zu vermeiden ist), in einem nicht allzustarken Kohlenfeuer bis zum mäfsigen Rothglühen erhitzt und in Wasser gleichmäfsig abschreckt. Die Zeit, in welcher eine Glühung vollendet ist, hängt natürlich von dem Verhältnifs der Drahtmasse zur Stärke des Feuers ab. Unter gewöhnlichen Verhältnissen liegt sie zwischen 3 bis 5 Minuten. Längere Zeit den Draht der Glühhitze auszusetzen, ist um defshalb nicht zu empfehlen, weil, namentlich wenn man mit kleineren Massen (20 bis 30 Gramm) operirt, bei zu langem Liegen im Feuer leicht Schmelzung erfolgt. Einige Uebung verschafft hierbei bald den richtigen Takt.

Um zu erfahren, welchen Einflufs fortgesetztes Ziehen ohne Glühen zwischen den einzelnen Zügen auf die Leitungsfähigkeit des Silberdrahts äufsert, wurden die folgenden Versuchsreihen angestellt :

Versuchsreihe I.

Nr. des Dr.	Behandl. desselben	Länge in Metern	Gewicht in Grammen	Gewicht Eines Meters	Regul.-Wind.	Anz. der Vers.	1 Meter Slbrd. = Regul.-Wind.	Leitungswiderstand
1	Vorher ungegl., durch 35 Oeffn. gezogen	11,408	44,3253	3,8854	5,980	50	0,5242	2,036
2	Nr.1,2m.gez.	12,974	39,5306	3,0469	5,748	50	0,6743	2,054
3	Nr.2,2m.gez.	12,152	30,8764	2,5408	9,845	50	0,8101	2,058
4	Nr.3,2m.gez.	11,896	24,2300	2,0368	12,320	50	1,0357	2,109
5	Nr.4,2m.gez.	11,641	17,0816	1,4674	16,559	50	1,4225	2,087
6	Nr.5,2m,gez.	11,761	11,7116	0,99554	24,778	50	2,1063	2,097
7	Nr.6,2m.gez.	10,682	7,1679	0,67102	33,411	20	3,1277	2,099

Die vier letzten Drähte schienen zu der Annahme zu führen, dafs der ungeglüht öfters gezogene Draht sich zuletzt einem constanten Minimum der Leitfähigkeit nähere. Die folgende Versuchsreihe zeigt jedoch, dafs diese Annahme unzulässig ist.

Versuchsreihe II.

Nr. des Drahts	Behandlung desselben	Länge in Metern	Gewicht in Grammen	Gewicht Eines Meters	Reg.-Wind.	Anz. der Vers.	1 Meter Slbrd. = Regul.-Wind.	Leitungswiderstand
8	Vorher ungegl., durch 36 Oeffn. gezogen	10,934	10,978 Met. = 64,7385	5,8971	4,110	20	0,3759	2,217
9	Nr. 8, 2mal gezogen	12,799	12,843 Met. = 64,7065	5,0382	5,627	20	0,4396	2,215
10	Nr. 9, 2mal gezogen	15,743	15,760 Met. = 64,5017	4,0927	8,619	20	0,5475	2,241

Drähte von ganz constantem Leitungsvermögen erhielt ich durch folgendes Verfahren:

Das chemisch reine, geschmolzene Silber wird nach dem Ausgiefsen in eine Form zu einem Stift ausgeschmiedet, und, da es durch diese Operation hart und schwierig zu behandeln wird, vor dem Ziehen wohl ausgeglüht.

Hat der Draht eine solche Dicke erlangt, dafs man ihn, ohne ihm zu schaden, zu einem Ring zusammenwickeln kann, so glüht man ihn zwischen den einzelnen Zügen öfter. Je mehr man sich der Oeffnung nähert, durch welche der Draht zuletzt gezogen werden soll, um so öfter glüht man ihn; vor dem zweiten letzten Durchzug 3- bis 4mal hintereinander. Dann wird er zweimal gezogen und zuletzt recht gleichmäfsig 3- bis 4mal geglüht und abgeschreckt, wobei namentlich auf

möglichst gleichzeitiges Eintauchen der ganzen Masse Sorgfalt zu verwenden ist.

Ein auf diese Weise behandelter Draht zeigt einen vollkommen constanten Leitungswiderstand.

Behandelt man den Draht in der so eben angegebenen Weise, so ist man sicher, ihn niemals in einem brüchigen Zustand zu erhalten, der unfehlbar erfolgt, wenn man die Masse des Drahtes durch fortgesetztes Ziehen erst übermäfsig verdichtet und nachher wiederholte Glühungen damit vornimmt.

Glaubt man indessen dennoch unsicher zu seyn, ob der Draht noch den gewünschten Zusammenhang besitzt, so versuche man, ein Stück davon durch die folgende Oeffnung des Zieheisens zu ziehen. Eine abnorme Beschaffenheit macht sich dabei sofort durch Bruch bemerklich. Die Differenzen in den Oeffnungen, wie sie bei den in der Praxis üblichen Zieheisen stattfinden, sind zu dieser Probe immer klein genug.

Es folgen nun die mit solchen ausgeglühten Drähten von normaler Beschaffenheit angestellten Versuche:

Versuchsreihe III.

Nr. des Drahts	Behandl. desselben	Länge in Metern	Gewicht in Gramm.	Gewicht Eines Meters	Regul.-Wind.	Anz. der Vers.	Auf 1 M. Sd. kommen R.-Wind.	Leitungswiderstand
11	Normale	7,009	7,1011	1,0140	13,125	20	1,8742	1,900 †
12	Nr. 11, 4m. geglüht	6,979	7,0590	1,0115	13,048	20	1,8696	1,891 †
13	Nr. 12, 4m. geglüht	6,949	7,0225	1,0106	12,924	20	1,8598	1,879 †
14	Nr. 13, 7m. geglüht	6,927	6,9831	1,0081	12,983	20	1,8742	1,889 †
15	Nr. 14, 1m. gezogen	5,293	3,9421	0,7447	13,603	20	2,5699	1,914

Versuchsreihe IV.

Nr. des Dr.	Behandl. desselben	Länge in Metern	Gewicht in Grammen	Gewicht Eines Meters	Regul.-Wind.	Anz. d. Vers.	Auf 1 M. Sd.kommen R.-Wind.	Leitungswiderstand
16	Normale	10,832	10,853 Met. = 57,3641	5,2855	3,898	10	0,3598	1,902+
17	Nr. 16, 3m. geglüht	10,846	10,867 Met. = 57,3580	5,2781	3,918	20	0,3612	1,907+
18	Nr. 17, 2m. gezogen	13,303	13,341 Met. = 57,3072	4,2955	6,041	10	0,4541	1,951
19	Nr. 18, 1m. gegl., 1m. gezogen u. 3m. gegl.	15,845	15,867 Met. = 57,2022	3,6051	8,298	20	0,5237	1,888+
20	Nr. 19, 1m. geglüht	15,845	15,869 Met. = 57,1510	3,6014	8,276	20	0,5223	1,881+
21	Nr. 20, 1m. gezogen	12,721	12,746 Met. = 34,6205	2,7161	8,922	10	0,7014	1,905
22	Nr. 21, 3m. geglüht	12,713	12,739 Met. = 34,6080	2,7167	8,774	10	0,6901	1,875+
23	Stück v. Nr. 20, durch. 7 Oeffnung. gezogen	8,983	9,002 Met. = 10,7782	1,1973	14,850	10	1,6531	1,979
24	Nr. 23, 1m. geglüht	8,967	8,997 Met. = 10,7750	1,1976	14,269	10	1,5913	1,906+

Die Drähte Nr. 11 bis 14; 16, 17; 19, 20; 22 und 24 zeigen nahezu denselben Leitungswiderstand. Ein Blick auf die zweite Columne zeigt aber, *dafs dieselben sämmtlich im normalen Zustand sich befinden.* Dafs bei den Drähten 12 bis 14 das wiederholte Glühen auf ihren Zusammenhang keinen nachtheiligen Einflufs geübt hat, zeigt das Verhalten des Drahts 14, der sich vollkommen gut ziehen liefs.

Aus diesen beiden Versuchsreihen ergiebt sich noch Folgendes :

1) Besitzt der Draht einmal die normale Beschaffenheit, so hat ein Einmaliges Durchziehen auf die Vergröfserung seines Leitungswiderstandes nur einen sehr geringen Einflufs (Versuche Nr. 15 und 21).

2) Die bei einem Normaldrahte durch mehrmaliges Ziehen bewirkte Vergröfserung seines Leitungswiderstandes wird schon durch 1- bis 3maliges Glühen wieder aufgehoben (Versuche Nr. 19, 22 und 24).

Der mittlere Betrag des Leitungswiderstandes ergiebt sich aus den mit † bezeichneten Versuchen :

$L = 1{,}892$ (beim Draht des physikal. Kabinets : $L = 1{,}984$) wobei man, wie seither, als Einheit denjenigen Leitungswiderstand ansieht, welchen 1 Meter Draht von 1 Gramm Gewicht dann hervorbringt, wenn ihm Eine Regulatorwindung entspricht.

Die Einfachheit dieses Resultats läfst es auffallend erscheinen, dafs man dasselbe nicht schon längst erhalten hat, und es dürfte daher nicht ohne Interesse seyn, die Ursachen darzulegen, welche die Erlangung übereinstimmender Resultate bisher verhinderten.

So regelmäfsig sich nämlich hinsichtlich seiner Leitfähigkeit ein in der oben angegebenen Weise behandelter Silberdraht verhält, so auffallende Unregelmäfsigkeiten zeigt derselbe dann, wenn er anders behandelt wird.

Die Versuchsreihen I und II haben bereits gezeigt, dafs es unmöglich ist, durch fortgesetztes Ziehen der Drähte den Leitungswiderstand derselben auf ein constantes Maximum zu treiben. Offenbar ist die Hauptursache der Vergröfserung des Leitungswiderstandes durch fortgesetztes Ziehen in der ge-

waltsamen Compression zu suchen, die die Masse des Drahts dabei erleidet. Die Compressibilität des Silbers ist aber von den Dimensionen, namentlich dem Querschnitt des Drahts abhängig, indem bei einem dünnen Draht, wenn er nicht bereits eine dichte Beschaffenheit besitzt, die dem Querschnitt desselben entsprechende absolute Festigkeit nicht mehr hinreicht, um der comprimirenden Kraft zu widerstehen, die bei einem dickeren Draht angewendet werden kann.

Hierin liegt die Ursache, dafs die Gränze, welcher sich der Leitungswiderstand eines Drahts bei fortgesetztem Ziehen zuletzt nähert, durchaus nicht constant ist. So wurde sie bei dem Draht, mit dem die erste Versuchsreihe angestellt ist, durch die Zahl 2,10, bei dem Draht der zweiten Versuchsreihe durch beiläufig 2,23 ausgedrückt und man wird überhaupt selten zwei Drähte finden, die sich hinsichtlich dieser Gränze gleich verhalten.

So grofs aber diese Verschiedenheiten auch sind, so sind sie doch nur gering im Vergleich zu den Unregelmäfsigkeiten, die dann stattfinden, wenn man einen fortwährend gezogenen und dadurch stark comprimirten Draht einem 1- bis 2maligen Glühen aussetzt. Die folgenden Versuchsreihen geben hierüber vollständigen Aufschlufs.

Der Draht Nr. 10 (Versuchsreihe II), dessen hierher gehörige Qualitäten der Uebersicht halber hier nochmals folgen, wurde verschiedenen Glühungen ausgesetzt und zeigte dabei folgendes Verhalten:

Versuchsreihe V.

Nr. des Drahts	Behandl. desselben	Länge in Metern	Gewicht in Grammen	Gewicht Eines Meters	Regul.-Wind.	Anz. d. Vers.	Auf 1 M. Sd. kommen R.-Wind.	Leitungswiderstand
10	Vorher ungegl. durch 40 Oeffn. gezogen	15,743	15,760 Met. = 64,5017	4,0927	8,619	20	0,5475	2,241
25	Nr. 10, 2m. geglüht	15,753	15,751 Met. = 64,4159	4,0896	10,564	20	0,6706	2,742
26	Nr. 25, 2m. geglüht	15,731	15,752 Met. = 64,3694	4,0864	9,761	20	0,6205	2,536
27	Nr. 26, 2m. geglüht	15,750	15,770 Met. = 64,3594	4,0811	9,658	10	0,6132	2,503
28	Nr. 27, 6m. geglüht	15,753	15,781 Met. = 64,3577	4,0781	8,725	20	0,5539	2,259

Durch 2maliges Glühen vermehrte sich also der Leitungswiderstand von 2,241 auf 2,742, also um mehr als $\frac{1}{5}$, und sank erst durch 10 weitere Glühungen auf 2,259, d. h. eine dem anfänglichen Leitungswiderstand nahe kommende Gröfse zurück.

Der Draht Nr. 28 zeigte bei näherer Ansicht an mehreren Stellen feine Sprünge und brach bei dem Versuch, ihn nochmals durchzuziehen, in zolllange Stücke von sehr spröder Beschaffenheit.

Um die Abnahme des Leitungswiderstandes durch Glühen weiter studiren zu können, wurde ein neuer Draht ganz auf dieselbe Weise wie der, mit dem die Versuchsreihe IV begonnen wurde, dargestellt, derselbe 5mal hintereinander geglüht, 2mal gezogen und dann untersucht. Durch die 5 Glühungen vor den letzten Durchzügen war man versichert, dafs er die erste Stufe der Veränderung, die die Versuchsreihe V darstellt, bereits überschritten hatte, während durch das nach-

herige 2malige Ziehen der Draht befähigt wurde, eine Anzahl weiterer Glühungen, unbeschadet seines Zusammenhanges, zuzulassen.

Versuchsreihe, VI.

Nr. des Drahts	Behandl. desselben	Länge in Metern	Gewicht in Grammen	Gewicht Eines Meters	Reg.-Wind.	Anz. d. Vers.	Auf 1 M. Sd.kommen R.-Wind.	Leitungswiderstand
29	Vor den 2 letzten Zügen 5mal geglüht	11,746	11,765 Met. = 39,3933	3,3483	8,262	10	0,7034	2,355
30	Nr. 29, 1m. geglüht	11,731	11,761 Met. = 39,3342	3,3444	8,052	10	0,6864	2,295
31	Nr. 30, 3m. geglüht	11,740	11,770 Met. = 39,3332	3,3418	7,713	10	0,6570	2,195
32	Nr. 31, 3m. geglüht	10,520	10,550 Met. = 35,1179	3,3287	6,642	10	0,6314	2,102
33	Nr. 32, 4m. geglüht	10,529	10,567 Met. = 35,1145	3,3230	6,480	10	0,6154	2,045
34	Nr. 33, 6m. geglüht	10,555	10,590 Met. = 35,1089	3,3153	6,410	10	0,6073	2,013
35	Nr. 34, 4m. geglüht	6,713	6,729 Met. = 22,1815	3,2964	4,131	10	0,6154	2,028

Diese Versuchsreihe weist bis zur vorletzten Nummer eine beständige Verminderung des Leitungswiderstandes nach, während jedoch das, Drähten von normaler Beschaffenheit entsprechende, absolute Minimum nicht erreicht wird.

Als man den Draht 35 vor dem Zieheisen untersuchte, zeigte er zwar bei Weitem mehr Zusammenhang als der Draht Nr. 28, zerbrach jedoch ebenfalls beim Ziehen in mehrere ziemlich spröde Stücke.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, wie unerläfslich es zur Erlangung einer normalen Beschaffenheit des Drahtes ist, dafs man einer allzustarken Compression der Masse *früh-zeitig* durch öfteres Glühen vorbeugt, indem man später *durch bloses Glühen* den Draht nicht in den normalen ausgeglühten Zustand versetzen kann.

Zu Anfang dieser Arbeit wurde bemerkt, dafs die Verschiedenheiten in den specifischen Gewichten verschieden dargestellter Silberdrähte so gering seyen, dafs sie für die gegenwärtige und ähnliche Untersuchungen ohne Belang erschienen.

Den Nachweis hierfür glaube ich nicht unterlassen zu dürfen.

1) Specifisches Gewicht des Normaldrahtes im physikalischen Kabinet zu Giefsen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts dieses, sowie der folgenden Drähte geschah in einem gut schliefsenden Gläschen mit eingeriebenem, capillar durchbohrtem Stöpsel. Das Volum dieses Glases wurde aus 33 Wägungen mit Zugrundelegung der bekannten Dichte des Wassers

bei 18° C. : 19,8319 Cubikcentimeter

bei 28° C. : 19,8383 Cubikcentimeter

gefunden. Sein Gewicht betrug 9,5054 Gramm. Die Drähte wurden allemal in 1 bis 1½ Zoll lange Stücke geschnitten, und vor der Wägung mit verdünnter Schwefelsäure von etwa anhängendem Eisen gereinigt. Das destillirte Wasser wurde für eine Versuchsreihe allemal unter der Luftpumpe luftfrei gemacht.

Gewicht des Gefäfses mit Wasser bei eingetauchtem Silber	Temperatur (Celsius)
33,7242 Gramm	25°,60
33,7330 „	23 ,60
33,7333 „	23 ,60

Gewicht des Gefäfses mit Wasser bei eingetauchtem Silber		Temperatur (Celsius)
33,7320	Gramm	24°,05
33,7315	„	23 ,90
33,7311	„	24 ,10
33,7327	„	23 ,40
33,7316	„	23 ,75
33,7300	„	24 ,00
33,7306	„	24 ,20.

Dem mittleren Gewicht 33,7310 Grm. entspricht hiernach die mittlere Temperatur 24°,02.

Gewicht der Drahtstücke : 4,9093
„ des Gefäfses : 9,5054
Zusammen 14,4147 Grm.

Gewicht des im Gefäfs befindlichen Wassers = 33,7310 — 14,4147 = 19,3163 Grm. Temp. 24°,02.

$$\text{Volum dieses Wassers} = \frac{19,3163 \ . \ 1,002496}{0,999882} = 19,3668 \text{ CC.}$$

Das Volum des Gefäfses bei 24°,02 ist 19,8358 Cubikcentim. Daher Volum des Drahts = 19,8358 — 19,3668 = 0,4690 CC.

$$\textit{Specifisches Gewicht dieses Drahts} = \frac{4,9093}{0,4690} = 10,468.$$

Ganz in derselben Weise wurden sämmtliche specifische Gewichtsbestimmungen der folgenden Tabelle angestellt, wobei zu bemerken ist, dafs die Temperaturen, bei welchen die zu Einem Resultat vereinigten Data erhalten wurden, sich nicht über mehr, als 2 bis 3 Grade ausdehnen.

Specifisches Gewicht des Silbers.

	Draht 1 1 Met.= 3,8854 Grm.	Draht 2 1 Met.= 3,0469 Grm.	Draht 3 1 Met.= 2,5408 Grm.	Draht 4 1 Met.= 2,0368 Grm.	Draht 5 1 Met.= 1,4674 Grm.	Draht 6 1 Met. = 0,99554 Grm.	Draht d. physik. Cab. zu Giefsen 1 Met. = 4,9305
Beschaffenheit des Drahts . . .	Ungegl.	Ungegl.	Ungegl.	Ungegl.	Ungegl.	Ungegl.	Ungegl.
Spec. Gewicht .	*10,454*	*10,466*	*10,468*	*10,469*	*10,470*	*10,471*	*10,468*
Anzahl d. Versuche	6	6	14	13	13	14	10
Drahtgewicht .	4,6279 Grm.	8,5257 Grm.	6,4756 Grm.	7,0782 Grm.	4,9592 Grm.	3,7900 Grm.	4,9093 Grm.
Beschaffenheit des Drahts . . .	1mal geglüht	1mal geglüht	1mal geglüht		1mal geglüht		1mal geglüht
Spec. Gewicht .	*10,461*	*10,457*	*10,464*		*10,494*		*10,443*
Anzahl d. Versuche	12	12	6		12		6
Drahtgewicht . .	4,6261 Grm.	8,5225 Grm.	6,4744 Grm.		4,9581 Grm.		4,9071 Grm.
Beschaffenheit des Drahts . . .		2mal geglüht	2mal geglüht		2mal geglüht		2mal geglüht
Spec. Gewicht .		*10,463*	*10,430*		*10,468*		*10,436*
Anzahl d. Versuche		5	8		5		6
Drahtgewicht . .		8,4391 Grm.	6,4756 Grm.		4,9581 Grm.		4,9071 Grm.
Beschaffenheit des Drahts . . .	7mal geglüht	6mal geglüht	9mal geglüht	6mal geglüht	5mal geglüht	6mal geglüht	3mal geglüht
Spec. Gewicht .		*10,429*			*10,429*		*10,423*
Anzahl d. Versuche		4			4		8
Drahtgewicht . .		19,1887 Grm.			14,6023 Grm.		4,9071 Grm.

Das Glühen dieser Drähte geschah über der Spirituslampe.

Die *äufsersten Grenzen*, zwischen welchen die specifischen Gewichte von Silberdrähten hiernach schwankend gefunden wurden, sind *10,426* und *10,494*. ***Der ausgeglühte Silberdraht hat dagegen das constante specifische Gewicht : 10,429.***

Dadurch also, dafs man sich nur des *ausgeglühten Silberdrahts* (als welchen man die Masse der in der oben angegebenen Weise behandelten Drähte betrachten kann) bedient, hat man sich zugleich von den Fehlern, welche bei der Vergleichung verschiedener geglühter Silberdrähte unter einander

von der Verschiedenheit der specifischen Gewichte herrühren könnten, mit mathematischer Schärfe frei gemacht.

Vereinigt man hiermit das früher gefundene Resultat, dafs nämlich die Abweichungen der Leitungswiderstände der verschiedenen Normaldrähte von deren Gesammtmittel nur sehr gering sind — man erhält nämlich :

Mittel : 1,892. Summe der Fehlerquadrate : $\Sigma = 0{,}000990$

Mittlere Abweichung Eines Resultats vom Mittel:

$$F = \sqrt{\frac{\Sigma}{9}} = 0{,}0104$$

Mittlerer Fehler des Mittels :

$$F' = \frac{F}{\sqrt{10}} = 0{,}0033$$

Wahrscheinlicher Fehler des Mittels $= \frac{2}{3} \cdot 0{,}0033 = \pm$ *0,002*

so geht hieraus die Berechtigung hervor :

> *„als Einheit des galvanischen Leitungswiderstandes den Widerstand anzusehen, welchen ein ausgeglühter Silberdraht, durch die oben angegebene Behandlungsweise erhalten, hervorbringt, von dem 1 Meter 1 Gramm wiegt.“*

Ueber die Structur und Zusammensetzung einiger basaltischen und metamorphischen Felsarten;

von Dr. *Andrews.*

Betrachtet man einen Basaltsplitter bei reflectirtem Licht unter einem guten Mikroscop, so erscheint er als eine unregelmäfsige körnige Masse, in welche hin und wieder Fragmente von undurchsichtigen Krystallen eingestreut sind. Ein Theil dieser Krystalle besitzt einen starken Metallglanz und

eine dunkle Farbe, während andere durch ihre cubische Form und gelbe Farbe sich leicht als Schwefelkies erkennen lassen. Die schwarzen Krystalle zeigen bei genauerer Untersuchung häufig die dreieckigen Flächen des regulären Octaëders, die oft gestreift sind; kurz, man hat darin alle äufseren Kennzeichen des Magneteisens vor sich. Die halbdurchsichtige Substanz, welche die gröfsere Masse des Steins ausmacht, besteht deutlich aus zwei genau unterscheidbaren Mineralien; das eine besitzt Harzglanz und stimmt in seinem mikroscopischen Character mit krystallinischem Augit vollkommen überein. Das andere ist farblos, hat Glasglanz und könnte ein Glied aus der Familie der Zeolithe vorstellen.

Es läfst sich hiernach durch die einfache Untersuchung mit dem Gesicht, ohne Anwendung einer chemischen Reaction, darthun, dafs der Basalt wenigstens vier deutlich unterscheidbare Mineralien enthält: 1) das farblose glasige Mineral; 2) Augit; 3) Magneteisen; 4) Schwefelkies. Diese Angaben beziehen sich auf die dichten Basalte, welche nicht porös sind und keine eingebetteten Zeolithe erhalten.

Ein von den Basalten ganz verschiedenes Ansehen bietet das metamorphische Gestein von Portrush unter dem Mikroscope dar. Es ist dieses ein verhärteter Thon, der die characteristischen Fossilien der Liasformation enthält und in seinen äufseren Merkmalen einigermafsen dem Kieselschiefer gleicht. Die Grundsubstanz der Felsart besteht aus einer halbdurchsichtigen Masse von homogener Structur, die überall mit unzähligen mikroscopischen Würfeln von Schwefelkies dicht besetzt ist. Diese Krystalle sind vollkommen ausgebildet, allein so klein, dafs ich häufig auf einer Fläche von 0,01 Zoll im Quadrat deren zwanzig zählen konnte; die Messung ergab eine Länge von 0,001 bis 0,002 Zoll für jede Seite des Krystalls. Wenn man etwas einer solchen Felsart in einem Porcellanmörser in ein ziemlich feines, aber noch fühlbares Pulver

verwandelt und einen Magneten mehrmals durch das Pulver hindurchführt, so findet man, je nach der Natur des Gesteines, magnetische Theilchen in gröfserer oder geringerer Zahl. Entfernt man diese Theilchen von dem Magnet, welcher der Bequemlichkeit wegen am besten in eine Spitze ausgeht, und bringt sie unter das Mikroscop, so zeigen sie deutlich Polarität, so wie alle übrigen Kennzeichen des Magneteisens. Diese einfache mikroscopische Probe ist für die Entdeckung der Gegenwart des Magneteisens in Felsarten bei weitem die beste und es ist merkwürdig, wie genau die äufseren Charactere des auf diese Art aus den verschiedensten Gesteinen gewonnenen Minerals übereinstimmen. Es läfst sich auf diesem Wege aus allen Varietäten des im Nordosten von Irland vorkommenden Basalts, von denen es einige in gröfserer Menge, als die übrigen enthalten, leicht darstellen. Ich beobachtete es in der gröfsten Menge in einem schönen Gang, welcher den Thonschiefer von Down durchsetzt. Man kann es ebenso aus Granit, krystallinischem Kalke, verhärteter Kreide, Dolomit, und vielen metamorphischen Gesteinen gewinnen. Es ist, um es kurz zu sagen, eines der in der Natur am weitesten verbreiteten Mineralien, indem es fast in jeder Felsart gefunden wird, welche Spuren der Wirkung einer hohen Temperatur erkennen läfst. In Dachschiefer, Serpentin und Marmor konnten indessen nur zweifelhafte Spuren entdeckt werden.

Ich komme jetzt zu einem anderen, zwar sehr gewöhnlichen, jedoch keineswegs häufigen Bestandtheil mancher vulkanischen Gesteine, von dessen Vorkommen man bis jetzt noch keine Ahnung hatte. Das metallische Eisen ist bekanntlich eines der seltensten terrestrischen Mineralien; in Legirung mit einer kleinen Menge Nickel bildet es einen gewöhnlichen und characteristischen Bestandtheil der Aerolithen, und die grofsen isolirten Massen derselben Legirung, welche gelegentlich in verschiedenen Theilen der Erde entdeckt wurden,

werden mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit ebenfalls für Producte meteorischen Ursprungs gehalten. Die Fälle hingegen, wo man Eisen von nicht meteorischem Ursprung fand, kommen äufserst selten vor, und einige Mineralogen betrachten die über diesen Punkt mitgetheilten Angaben noch keineswegs als feststehend. In dem Tableau comparatif, 1809, bemerkt Hauy über diesen Gegenstand Folgendes: Das Vorkommen von gediegenem Eisen kann nicht länger bezweifelt werden, obgleich dieses Mineral nur in sehr wenigen Fällen in dem Inneren der Erde gefunden wurde. Es tritt in kleinen Massen auf, welche mit Eisenoxyd oder irgend einem anderen Eisenerz umkleidet sind. Karsten beschrieb ein solches Stück aus Kamsdorf in Sachsen, und Schreiber ein anderes von dem Ouille in dem Departement der Isère. — Gediegenes vulkanisches Eisen entdeckte auch Massier in einer durch die Einwirkung des Regenwassers auf die Schlacken und die Lava des Graveneire am Puy de Dome gebildeten Schlucht.

Aufser diesen von Hauy angeführten Fällen konnte ich nur noch sehr wenige andere auffinden, in welchen man gediegenes Eisen entdeckt zu haben glaubte. Zu Canaan, in Connecticut, soll gediegenes Eisen in einem zwei Zoll dicken Gang, der sich in einer aus Glimmerschiefer bestehenden Gesteinsmasse befand, gefunden worden seyn; auch in der Form von feinen Körnern wurde es in demselben Gestein beobachtet. Vielen derartigen Beobachtungen darf man übrigens, wegen des häufigen Vorkommens von alten Stücken Eisen, besonders da wo Bergbau getrieben wird, nicht zu viel Gewicht beilegen. Hierhin gehört z. B. die Angabe von Kramer, dafs in den Werken von Hackenburg eine Masse, die ein Pfund wog, gefunden worden sey. Ueber diesen Punkt machte mir Professor Rose folgende Mittheilung: „Es ist Ihnen wahrscheinlich bekannt, dafs man in dem gold- und platinhaltigen Sand der Gebirge des Ural metallisches Eisen gefunden hat.

Auch mein Bruder fand es, allein er bemerkt über diesen Gegenstand in seinen Reisen nach dem Ural, dem Altai und kaspischen Meere, Folgendes: Wer die Art, wie der das Gold und Platin enthaltende Sand gewaschen wird, einmal gesehen hat, kann über den Ursprung der kleinen Schuppen, welche in diesem Sande gefunden werden, nicht im Zweifel seyn. Wir können mit der gröfsten Bestimmtheit annehmen, dafs es kleine Eisenfragmente sind, welche sich bei dem Waschen des Goldes von den eisernen Rührstangen abnutzten. Bei der Untersuchung des ausgewaschenen Goldes von Schabrowskai fand ich mehrere solcher kleinen Fragmente".

In Betracht der häufigen Aehnlichkeiten, welche sich zwischen den basaltischen Felsarten und den Meteorsteinen auffinden lassen, und des häufigen Vorkommens von metallischem Eisen in Verbindung mit Nickel in den letzteren, hielt ich es für nicht unwahrscheinlich, dafs auch in den ersteren metallisches Eisen würde gefunden werden können. Nach mehreren vergeblichen Versuchen glückte es mir endlich, solches mit Hülfe einer neuen Methode zu entdecken. Der Stein wird zuerst in einem Porcellanmörser gepulvert, wobei der Gebrauch von metallischen Werkzeugen sorgfältig vermieden werden mufs. Die magnetischen Theile werden dann wie bei dem Procefs für die Abscheidung des Magneteisens entfernt und unter das Mikroscop gebracht. In dem Gesichtsfeld des Mikroscopes werden sie mit einer sauren Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd benetzt, welche auf das reine Oxyd nicht verändernd wirkt, dagegen die geringste Spur von metallischem Kupfer sogleich anzeigt. Bei der Ausführung dieses Versuches zeigte sich gelegentlich ein Niederschlag von Kupfer in unregelmäfsigen krystallinischen Bündelchen; dieselben waren völlig undurchsichtig und besafsen die characteristische Farbe und den Glanz des gefällten Metalles. Ein kleines Kupferfragment wurde dicht neben einen von diesen

Niederschlägen gebracht und der Flüssigkeit nach und nach Salpetersäure zugesetzt, worauf sich beide Stücke in demselben Augenblick unter Gasentwicklung zu lösen begannen. Der Glanz und die frische metallische Oberfläche waren indessen schon für sich so deutlich, dafs auch die oberflächlichste Untersuchung keinen Zweifel mehr zuliefs. Man erhält diesen Kupferniederschlag mit neutralen Lösungen des schwefelsauren Kupferoxyds sehr selten, woraus man schliefsen kann, dafs entweder das Eisen mit einer Schicht Oxyd bedeckt ist, oder dafs es ein der meteorischen Legirung analoges Verhalten besitzt, welche ebenfalls Kupfer aus der sauren, aber nicht aus der neutralen Lösung fällt. Wenn man den magnetischen Theilchen statt der Kupferlösung verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so zeigt eine schwache Gasentwicklung an bestimmten Punkten häufig die Gegenwart des Metalls an; und wenn man dann während der Gasentwicklung die Kupferlösung hinzufügt, so wird diese plötzlich unterbrochen und es erscheint an diesen Stellen ein glänzender Niederschlag von metallischem Kupfer. Die Kupferniederschläge haben bisweilen die Form von kleinen, compacten Schüppchen *(niches)*, allein häufiger treten sie in der Form eines, einen Krystall des Oxyds zum Theil einschliefsenden Ringes auf. Hierdurch wird es möglich, sich eine ziemlich klare Ansicht über die Form des Eisens zu verschaffen, welches die Niederschläge bewirkte. Es gelang mir, auch bei der sorgfältigsten Untersuchung, niemals, den Metallglanz des Eisens selbst zu unterscheiden, weil entweder die Partikelchen zu klein waren, oder weil ihre Oberfläche überhaupt keinen Glanz besafs. Die gröfste Abscheidung von Kupfer, welche ich erhielt, hatte wenig mehr als 0,02 Zoll im Durchmesser; gewöhnlich aber waren sie noch viel kleiner. Die reichlichsten Anzeigen für die Gegenwart metallischen Eisens fand ich bei einer grobkörnigen Art von Basalt, woraus der Slievemish in der Graf-

schaft Antrim besteht und die man in den Maiden Rocks und an andern Orten findet. Dieser Basalt bildet zuweilen auch grofse erratische Blöcke, die sich in grofser Entfernung von dem Punkte finden, wo die Felsart ansteht. Aus 100 Grains dieses Gesteins lassen sich gewöhnlich drei bis vier Kupferniederschläge erhalten. Aus dem dichten, feinkörnigen Basalt von Giants Causeway erhielt ich ebenfalls zuweilen einen Kupferniederschlag, allein viel seltener als aus dem Slievemish Basalt. Auch in dem verhärteten Liasschiefer von Portrush und in dem Trachyt der Auvergne fand ich bestimmte Anzeigen der Gegenwart von Eisen.

Der beschriebene Versuch ist natürlich in so fern nicht ganz unzweideutig, als Nickel und Kobalt in sehr fein zertheiltem Zustand ebenfalls Kupfer präcipitiren, und aus einem Gemische, worin sie enthalten sind, auch durch einen Magnet entfernt werden können. Allein die aufserordentlich grofse Unwahrscheinlichkeit für die Anwesenheit eines dieser Metalle ist so vorwiegend, dafs dieser Einwurf kaum die Schlüsse beeinträchtigen kann, zu welchen ich gelangt bin.

Der Ursprung des metallischen Eisens in diesem zertheilten Zustande, bildet einen interessanten Gegenstand für das Nachdenken. Es wäre vielleicht nicht unmöglich, dafs es seine Bildung einer Reduction durch Wasserstoff oder Kohlensäuregas, während dem feurigflüssigen Zustand des Basalts, verdanke *).

---

*) Demarcay (Ann. d. Chim. et de Phys. [2] LV, 402) fand metallisches Eisen in dem Cerit von der Bastnäsgrube.

D. R.

Ueber die Verbindungen einiger flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien;

von *Cäsar Bertagnini* *).

Bei der Untersuchung des Verhaltens des schwefligsauren Ammoniaks zu der Nitroverbindung, welche durch die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Bittermandelöl entsteht und deren Darstellung und Eigenschaften ich in einer früheren Abhandlung **) beschrieben habe, bemerkte ich, dafs diese Nitroverbindung selbst in der Kälte mit dem schwefligsauren Salz eine wohl krystallisirte und bestimmte Verbindung bildet, und ich beobachtete seitdem, dafs sie sich zu den andern schwefligsauren Alkalien in derselben Weise verhält. Die vollständige Analogie, welche ich in dem chemischen Verhalten dieser Nitroverbindung und dem des Bittermandelöls gefunden hatte, leitete mich zu der Vermuthung, dafs auch dieses letztere krystallisirte Verbindungen mit den schwefligsauren Salzen bilden könne. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung und liefs mich erkennen, dafs sich diese Verbindungen leicht erhalten lassen; ich fand aufserdem, dafs andere dem Benzoylwasserstoff analoge flüchtige Oele ähnliche Verbindungen bilden können. Ich wurde so darauf geführt, die Einwirkung der schwefligsauren Alkalien auf eine sehr grofse Zahl von flüchtigen Oelen und andern flüchtigen Flüssigkeiten zu untersuchen, um zu sehen, welche unter diesen Substanzen die sonderbare Eigenschaft besitzen, sich mit den schwefligsauren Salzen zu verbinden.

*) Aus den *Annali dell' Università Toskana, Tomo III* vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen, LXXIX, 259.

Ich fand, dafs der Benzoylwasserstoff, der Anisylwasserstoff, der Cinnamylwasserstoff, der Cumylwasserstoff, das Aldehyd der Oenanthylsäure (Oenanthol) und das der Caprinsäure fast unmittelbar und unter Wärmeentwicklung mit den schwefligsauren Salzen krystallisirte Verbindungen bilden. Keine solche Verbindungen geben das Lavendelöl, das Anisöl (essenza di aneto), Sternanisöl, essenza di sandalo citrino, Selleriöl, Copaivaöl, Kümmelöl, Wachholderöl, Corianderöl, Myrtenöl, Fenchelöl, Majoranöl, Sabinaöl, Salbeiöl, Wintergreen-Oel, Ingweröl, Pomeranzenblüthenöl, Petersilienöl, Melissenöl, Muskatnufsöl, Pimentöl, Macisöl, Angelicaöl, Calmusöl, Pomeranzenöl (essence de petits grains), Rosenholzöl, Sassafrasöl, Camillenöl, Cubebenöl, Thymianöl, Bergamottöl, Cedernöl, Cajeputöl u. a. Und ebensowenig verbindet sich mit den schwefligsauren Salzen das Furfurol, der Methylalkohol, die flüchtigen Flüssigkeiten, die sich aufserdem im rohen Holzgeist finden, das Kreosot, das Phenol, das Benzen, der Benzoëäther, Butteräther, Oxaläther, der Amylalkohol, das Chloroform, der Schwefelkohlenstoff, das Cymen, und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, die sich in den verschiedenen Arten von Zimmtöl finden.

Man braucht nur einen Blick auf die Eigenschaften derjenigen flüchtigen Oele zu werfen, welche sich mit den schwefligsauren Alkalien verbinden können, um zu erkennen, dafs diese Oele in ihrem chemischen Character sich sehr nahe stehen und dafs sie alle zu der Klasse von Substanzen gehören, welche nach der Analogie, die sie in ihrem Verhalten mit dem gewöhnlichen Aldehyd zeigen, als *Aldehyde* im weiteren Sinne bezeichnet worden sind. In dieser characteristischen Eigenschaft der Aldehyde zeigt sich für die einzelnen Glieder dieser Gruppe ein neues gemeinsames Kennzeichen, welches sich den vielen schon länger bekannten anreiht.

Ich habe noch nicht Zeit gehabt, die wenigen andern bekannten Aldehyde darzustellen, und die Versuche auf eine gröfsere Zahl flüchtiger Flüssigkeiten auszudehnen, um diesen Gegenstand in möglichster Allgemeinheit zu untersuchen. Was das gewöhnliche Aldehyd betrifft, kann man wohl vermuthen, dafs es keine Ausnahme macht, weil die von Redtenbacher mit Aldehyd-Ammoniak und schwefliger Säure erhaltene, dem Taurin isomere Verbindung nach allen ihren Eigenschaften sich als zu der Klasse von Verbindungen gehörig betrachten läfst, welche ich in dieser Abhandlung beschreiben werde.

Aufserdem, dafs diese Verbindungen das erste Beispiel einer merkwürdigen Verbindungsweise der flüchtigen Oele abgeben, können sie auch dazu dienen, die einzelnen flüchtigen Oele, die in ihre Zusammensetzung eingehen, zu erkennen und von einander zu trennen; und da diese gewifs zu den wichtigsten unter den als flüchtige Oele überhaupt bezeichneten Substanzen gehören, habe ich es nicht für nutzlos gehalten, die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindungen ausführlich anzugeben.

Bei allen Versuchen und den Darstellungen der verschiedenen Verbindungen habe ich immer schwefligsaure Alkalien angewendet, die mit einem Ueberschufs von schwefliger Säure gesättigt waren, da es die zweifach-schwefligsauren Salze sind, welche die in Rede stehende Einwirkung ausüben. Ich habe dafür Sorge getragen, stets Lösungen von demselben Concentrationsgrad anzuwenden, weil ich in einigen Versuchen wahrnahm, dafs bei anderer Concentration sich die Verbindungen nicht mit derselben Leichtigkeit erhalten liefsen. Das angewendete zweifach-schwefligsaure Kali zeigte 28 bis 30° am Baumé'schen Aräometer, das zweifach-schwefligsaure Natron etwa 27°, und das zweifach-schwefligsaure Ammoniak 29°. Um zu erkennen, ob ein flüchtiges Oel Verbindung mit den schwefligsauren Alkalien eingehe, brachte ich es mit den

Lösungen derselben zusammen und schüttelte das Gemenge während einiger Minuten häufig; wenn Verbindung vor sich gehen konnte, bildete sie sich meistens schon auf diese einfache Weise. Erhielt ich keine Verbindung in der Kälte, so erwärmte ich die Flüssigkeit, und überliefs sie dann in wohl verschlossenen Röhren während mehrerer Monate sich selbst.

Die Analyse der erhaltenen Verbindungen geschah nach den gewöhnlichen Methoden. Doch bot sie mir einige Schwierigkeiten, da es sich hier um Verbindungen handelte, die durch die Wärme leicht zersetzt werden und viel schweflige Säure enthalten. Die schweflige Säure wurde in Schwefelsäure umgewandelt, indem die Verbindung in concentrirter Salpetersäure aufgelöst oder mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt wurde.

Ehe ich die Beschreibung der einzelnen aldehydartigen Verbindungen mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien beginne, will ich noch einige andere Versuche mittheilen, welche ich über diese flüchtigen Oele angestellt habe. Ich fragte mich, ob es noch andere Salze, aufser den zweifach-schwefelsauren, gebe, welche die Eigenschaft besitzen, mit den in Rede stehenden flüchtigen Oelen Verbindungen einzugehen. Die von mir angestellten Versuche scheinen die Frage zu verneinen. Als ich in der Kälte und in der Wärme das Bittermandelöl, das Zimmtöl und das Kümmelöl mit concentrirten Lösungen von Borax, zweifach-kohlensaurem Kali, zweifach-kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, saurem äpfelsaurem Ammoniak, essigsaurem Kali, saurem weinsaurem Ammoniak, zweifach-oxalsaurem Kali, salpetersaurem Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak behandelte, konnte ich nicht wahrnehmen, dafs irgend eine Einwirkung statt hatte.

Verbindungen des Benzoylwasserstoffs.

Wird Bittermandelöl während einiger Augenblicke mit einer concentrirten Lösung des zweifach-schwefligsauren Salzes von Kali, Natron oder Ammoniak geschüttelt, so tritt Wärmeentwicklung ein und bei Anwendung der beiden ersteren Salze bilden sich sofort weifse krystallisirte Verbindungen, welche die Flüssigkeit erfüllen, während bei Anwendung des letzteren Salzes eine vollkommen klare und geruchlose Lösung entsteht. Bei dem Einleiten eines Stroms von schwefliger Säure in Benzoylwasserstoff nimmt man keine besondere Erscheinung wahr; nur bei Zusatz einer gewissen Menge Wasser zu der Flüssigkeit bemerkt man, dafs sich das flüchtige Oel nach und nach auflöst, so dafs man eine neue Menge desselben zusetzen kann, welche sich gleichwohl auflöst oder wenigstens ihre ursprüngliche Flüssigkeit verliert, indem sich Oeltröpfchen bilden, welche sich nur schwierig wieder vereinigen. Diese Lösung des flüchtigen Oels in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser scheidet nichts Krystallisirtes ab, weder wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit hindurch in verschlossenen Gefäfsen sich selbst überlassen bleibt, noch bei dem Erkalten auf 0°. Bei dem Erwärmen entwickelt sich die schweflige Säure und die Flüssigkeit trübt sich durch die sich ausscheidenden Oeltröpfchen, welche auf die Oberfläche aufsteigen. Läfst man aber die schweflige Säure nicht auf das Bittermandelöl für sich, sondern auf dasselbe bei Gegenwart einer Alkalilösung einwirken, so zeigen sich augenblicklich dieselben Erscheinungen, welche auch die oben aufgezählten zweifach-schwefligsauren Alkalien hervorbringen.

Mit den zweifach-schwefligsauren Erdsalzen scheinen sich analoge Verbindungen nicht hervorbringen zu lassen.

Benzoylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Fügt man zu dem Bittermandelöl 3 bis 4 Volume einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron und

schüttelt das Gemenge, so bildet sich schnell in der Flüssigkeit eine krystallinische Masse, welche die ganze Menge des angewendeten Bittermandelöls enthält, da sie, wenn die Verbindung einmal gebildet ist, in der Kälte in der Salzlösung unlöslich ist, in welcher sie entstand. Um die Krystalle rein zu erhalten, trennt man sie von der Mutterflüssigkeit, läfst sie trocknen und krystallisirt sie dann 3- bis 4mal aus etwa 50procentigem Weingeist um. Einfache qualitative Versuche ergaben, dafs diese Krystalle schweflige Säure, Benzoylwasserstoff und Natron enthalten, und bei einer vollständigen Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,667 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,226 Wasser und 0,9305 Kohlensäure.

II. 0,631 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,208 Wasser und 0,8745 Kohlensäure.

III. 0,566 Grm. Substanz gaben nach sorgfältigem Mischen mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron und Verbrennen 0,607 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,2335 Grm. Substanz gaben nach dem Auflösen in concentrirter und mäfsig erwärmter Salpetersäure 0,2505 schwefelsauren Baryt.

V. Aus 0,549 Grm. Substanz, die zuerst an der Luft, dann mit Schwefelsäure geglüht wurden, erhielt ich 0,178 schwefelsaures Natron.

VI. Aus 0,626 Grm. Substanz, die zuerst an der Luft gelinde erhitzt, dann geglüht wurden, erhielt ich 0,2025 schwefelsaures Natron.

Auf Procente berechnet ergeben diese Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	38,04	38,29	—	—	—	—
Wasserstoff	3,76	3,65	—	—	—	—
Schwefel	—	—	14,73	14,72	—	—
Natron	—	—	—	—	14,20	14,11.

Hieraus leitet sich für die analysirte Substanz die Formel $C_{14}H_8NaS_2O_9$ ab, wonach sich eine der gefundenen entsprechende procentische Zusammensetzung berechnet, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Im Mittel gefunden
Kohlenstoff	38,35	38,16
Wasserstoff	3,65	3,70
Schwefel	14,61	14,72
Natron	14,15	14,15
Sauerstoff	29,24	29,27
	100,00	100,00.

Die reine Substanz, wie sie behufs der Analyse dargestellt wurde, zeigt sich in kleinen zusammengewachsenen, weifsen und glänzenden Prismen, welche schwach nach Bittermandelöl riechen und deren Geschmack an den dieses Oels und den der schwefligen Säure erinnert. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich; aus einer warm bereiteten Lösung scheidet sie sich im Laufe einiger Tage in grofsen Krystallen ab. Sie ist in gewöhnlichem Weingeist in der Kälte unlöslich, in der Wärme wenig löslich; sie löst sich ziemlich leicht in verdünntem Weingeist. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Chlorbarium einen reichlichen Niederschlag, welcher in Salzsäure löslich ist; sie fällt auch reichlich die Silber- und die Bleisalze, und die Niederschläge scheinen einen Theil des flüchtigen Oels zu enthalten; bei dem Kochen zersetzt sie sich unter Freiwerden des Benzoylwasserstoffs; die Zersetzung wird durch Zusatz einer freien Säure zu der Flüssigkeit bedeutend beschleunigt und geht dann vor sich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung des Natronsalzes der angewendeten Säure; verdünnte Säuren scheinen sie in der Kälte nicht zu verändern, aber Alkalien und selbst die kohlensauren Alkalien trüben sie, im Ueberschufs zugesetzt, sogleich unter Ausscheidung des Bittermandelöls; Brom und Jod

lösen sich darin ohne Färbung, wobei die schweflige Säure zu Schwefelsäure umgewandelt und das Bittermandelöl ausgeschieden wird. Die Salpetersäure bringt denselben Erfolg hervor, wenn sie auf diese Verbindung im trockenen Zustande einwirkt.

Wird die in Rede stehende Verbindung vorsichtig an freier Luft erhitzt, so zersetzt sie sich ohne Verkohlung, entwickelt schweflige Säure und Bittermandelöl und hinterläfst einen Rückstand von schwefligsaurem Salz, das sich dann in schwefelsaures verwandelt. Wird sie in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sie Wasser, aber zugleich zersetzt sie sich unter Freiwerden von Benzoylwasserstoff, und dieses selbst bei einer noch unter 100° liegenden Temperatur. Im krystallisirten Zustand verändert sie sich an der Luft nur äufserst langsam; in wohl verschlossenen Gefäfsen kann sie ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Nach den Resultaten der Analysen und auch nach den Eigenschaften dieser Verbindung ergiebt sich, dafs sie durch die Einwirkung des zweifach-schwefligsauren Natrons auf das Bittermandelöl entsteht, und als eine Verbindung des Benzoylwasserstoffs mit dem zweifach-schwefligsauren Salze, welche Krystallwasser enthält, betrachtet werden kann. Ich werde zunächst die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $NaO, S_2O_4, C_{14}H_6O_2 + 2$ aq. $= C_{14}H_8 NaS_2O_9$ ausdrücken; später werde ich zeigen, dafs man für dieselbe auch eine andere Constitution annehmen kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Bittermandelöl in diese Verbindung eingeht und wieder daraus erhalten werden kann, bietet ein ziemlich einfaches Mittel, das rohe Oel zu reinigen und die darin noch enthaltenen Nebenbestandtheile zu untersuchen. Zu diesem Zwecke schüttelt man das käufliche Bittermandelöl mit dem 3- bis 4fachen Volum einer Lösung von schwefligsaurem Natron von der im Anfang dieser Abhandlung

angegebenen Concentration, sammelt nach einigen Stunden die gebildete krystallinische Masse auf einem Filter, läfst sie auf einem porösen Steine trocknen, und wascht sie dann in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Weingeist. Der Weingeist fliefst zuerst grünlich-gelb gefärbt, dann farblos ab, und nach nicht langer Zeit scheidet er Blausäure aus. Jetzt läfst man die Krystalle von Neuem trocknen, löst sie in der möglichst kleinen Menge kalten Wassers, und zersetzt die warme Lösung nach dem Filtriren mittelst einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali. Der Benzoylwasserstoff sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit, und man braucht ihn nur zu decantiren und ihn nach dem Zusammenstellen mit Chlorcalcium zu destilliren, um ihn vollkommen rein zu erhalten.

Die Mutterlauge, in welcher sich die Krystalle bildeten, enthält beinahe alle Blausäure und Benzoësäure, welche sich in dem rohen Oele fanden. Der Weingeist, mit welchem die Krystalle gewaschen wurden, läfst bei der Destillation im Wasserbad einen braunen, stechend und unangenehm riechenden Rückstand, in welchem sich stets etwas Bittermandelöl und Blausäure finden, und in dem sich nach und nach körnige Krystalle bilden, welche in Wasser unlöslich sind und wahrscheinlich eine organische Verbindung sind, die im rohen Bittermandelöl enthalten war.

Benzoylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Kali. — Giefst man Bittermandelöl in eine Flasche, welche zweifach-schwefligsaures Kali enthält, und schüttelt, so bildet sich fast plötzlich unter Wärmeentwickelung ein Krystallbrei. Die so erhaltenen Krystalle werden trocknen gelassen und in verdünntem und siedendem Weingeist gelöst, mit der Vorsicht, das Siedenlassen nicht zu lange fortzusetzen, um eine theilweise Zersetzung des Products zu vermeiden; bei dem Abkühlen der Lösung scheiden sich die Krystalle in verlängerten Blättchen wieder aus, die in kaltem Weingeist nur sehr wenig

löslich sind. War die Lösung verdünnt, so erhält man die schönsten glänzenden rectangulären Blättchen. Diese Verbindung ist in Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich, wenig löslich hingegen, wenn ein schwefligsaures Alkali zugegen ist, und fast unlöslich in einer kalten und concentrirten Lösung von schwefligsaurem Salz. Die Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Ausscheidung von Bittermandelöl. Verdünnte Säuren scheinen in der Kälte nicht darauf einzuwirken, aber bei einer wenig erhöhten Temperatur zersetzen sie die Verbindung unter Ausscheidung von schwefliger Säure und Bittermandelöl. Die Alkalien bilden sofort, unter Entziehung der überschüssigen schwefligen Säure, schwefligsaures Salz und scheiden das Bittermandelöl aus. Die Verbindung kann im krystallisirten Zustande lange Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, ohne merklich zersetzt zu werden.

Wenn, anstatt das Bittermandelöl dem schwefligsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur zuzufügen, es zu der erwärmten Lösung des schwefligsauren Salzes gesetzt wird, löst es sich auf, unter Bildung einer durchsichtigen Flüssigkeit, in welcher die im Bittermandelöl enthalten gewesenen Unreinigkeiten schwimmen, und die nach dem Erkalten sich rasch mit vollkommen weifsen und glänzenden Krystallen erfüllt, selbst wenn das angewendete Bittermandelöl sehr unrein war. Dieser Versuch giebt ein einfaches und schnell auszuführendes Mittel an die Hand, zu erkennen, ob das Bittermandelöl mit andern flüchtigen Oelen verunreinigt war, die nicht zu den aldehydartigen Verbindungen gehören; man braucht es nur in der Wärme in einer nicht allzu concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali oder Natron zu lösen, wo im Falle der Verfälschung die fremdartige Substanz ungelöst bleiben und an der Oberfläche der Salzlösung aufschwimmen würde.

Benzoylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Wird das Bittermandelöl mit zweifach - schwefligsaurem

Ammoniak zusammengebracht und das Gemenge geschüttelt, so tritt fast augenblicklich unter Wärmeentwickelung vollständige Lösung ein. Bei weiterem Zusatz des Bittermandelöls fährt dasselbe fort, sich aufzulösen, aber über eine bestimmte Grenze hinaus geht die Lösung nicht mehr unter Wärmeentwickelung vor sich. Es ist merkwürdig zu sehen, wie das Bittermandelöl sich in dieser Salzlösung in jedem Verhältnisse auflöst, geradeso wie es sich in Alkohol oder in einem anderen flüchtigen Oele auflösen würde.

Leitet man schwefligsaures Gas in wässeriges Ammoniak, zu welchem man Bittermandelöl gesetzt hat, so geht auch in diesem Falle die Auflösung des flüchtigen Oels in dem Maſse vor sich, als schweflige Säure zu der Flüssigkeit tritt.

Weder auf letztere noch auf erstere Art gelang es mir, ein krystallisirtes Product zu erhalten. Es scheint, daſs die aus dem Bittermandelöl und dem schwefligsauren Ammoniak entstehende Verbindung ungemein löslich sey, und daſs sie auſserdem bei einem gewissen Concentrationsgrad die Eigenschaft besitze, Bittermandelöl nach jedem Verhältniſs aufzulösen. Dies ergiebt sich aus der Beobachtung, daſs das durch Zusatz eines groſsen Ueberschusses von Bittermandelöl zu schwefligsaurem Salz erhaltene Product bei dem Verdünnen mit Wasser einen Theil des flüchtigen Oels ausscheidet, und einen andern zurück hält, welcher erst auf Zusatz einer Säure oder eines Alkalis ausgeschieden wird.

Das in Rede stehende Product trübt sich in Berührung mit überschüssigem Ammoniak, und nach einiger Zeit scheidet sich eine feste Substanz mit allen Eigenschaften des Hydrobenzamids ab.

Verbindungen des Nitrobenzoylwasserstoffs.

Die Verbindungen, welche der Nitrobenzoylwasserstoff in Berührung mit schwefligsauren Alkalien bildet, sind es, wie

ich schon oben angab, gewesen, die mich auf den Weg zur Entdeckung der andern Verbindungen dieser Art führten. Sie werden leicht erhalten durch Behandlung der Nitroverbindung mit schwefligsauren Salzen, oder durch Zusammenbringen der Nitroverbindung mit Lösungen der Alkalien und Einleiten von schwefligsaurem Gas.

Nitrobenzoylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Der Nitrobenzoylwasserstoff ist nur äufserst wenig löslich in kaltem Wasser, aber er löst sich leicht darin bei Gegenwart von schwefligsaurem Ammoniak, und bildet mit diesem eine krystallisirbare Verbindung. Unter Beihülfe gelinder Erwärmung kann man eine grofse Menge der Nitroverbindung auflösen und bei dem Abkühlen eine reichliche Krystallisation erhalten. Die so erhaltene Substanz ist sehr leicht löslich in reinem Wasser und kann nur schwierig aus dieser Flüssigkeit krystallisirt erhalten werden; sie löst sich mit Leichtigkeit in siedendem Weingeist und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten derselben im reinen Zustand.

Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{14}H_{11}N_2S_2O_{12}$ oder $NH_4O, S_2O_4, C_{14}H_5NO_6 + 2$ aq.

I. 0,227 Grm. Substanz gaben 0,090 Wasser und 0,273 Kohlensäure.

II. 0,257 Grm. Substanz gaben 24,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 758^{mm} Barometerstand und 16°.

Diese Resultate geben, auf Procente berechnet und mit den theoretisch sich ergebenden Zahlen verglichen :

	Berechnet :	Gefunden :
Kohlenstoff	32,43	32,79
Wasserstoff	4,24	4,40
Stickstoff	10,81	11,12
Schwefel	12,35	—
Sauerstoff	40,17	—
	1,0000.	

Diese Verbindung besitzt folgende Eigenschaften. Be dem Kochen mit Wasser entwickelt sie den Geruch nach Nitrobenzoylwasserstoff; die Flüssigkeit trübt sich und scheidet bei dem Erkalten Kryställchen mit allen Eigenschaften des letztern Körpers ab. Säuren verändern in der Kälte die wässerige Lösung nicht, zersetzen sie aber in der Hitze unter Entwickelung von schwefliger Säure. Alkalien bringen gleichermafsen Zersetzung hervor, unter Entwickelung von Ammoniak.

Die wässerige Lösung giebt weifse Niederschläge mit den Salzen von Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd, gelben Niederschlag mit Platinchlorid; die Niederschläge bestehen aus schwefligsaurem Baryt, Bleioxyd oder Silberoxyd und Ammoniumplatinchlorid, und sind begleitet von weifsen nadelförmigen Kryställchen der Nitroverbindung, welche nach einiger Zeit erscheinen.

Die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystalle sind kleine durchsichtige Prismen, welche gleich nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge farblos sind, aber mit der Zeit eine schwach-violette Färbung annehmen können. Sie krachen zwischen den Zähnen, schmecken bitter und schweflig, und können monatelang in Berührung mit der Luft bleiben, ohne Zersetzung zu erleiden.

Bei der Darstellung dieser Verbindung mufs man beachten, das schwefligsaure Ammoniak nur sehr wenig zu erwärmen, weil dieses bei einer nur wenig erhöhten Temperatur heftig auf den Nitrobenzoylwasserstoff einwirkt und ihn, wie ich bei einer andern Gelegenheit angab, zu andern Producten umwandelt.

Nitrobenzoylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Löst man unter Beihülfe gelinder Erwärmung Nitrobenzoylwasserstoff in schwefligsaurem Natron, so erhält man bei dem Erkalten eine in glänzenden gelben Blättern krystalli-

sirte Substanz, welche man leicht so reinigt, dafs man sie einigemal in wenig siedendem Wasser auflöst. Das Product ist im reinen Zustand beinahe farblos; es ist leicht löslich in siedendem, weniger in kaltem Wasser. Läfst man die Lösung während einiger Augenblicke sieden, so zersetzt sie sich unter Entwickelung des Geruchs der Nitroverbindung; die Zersetzung tritt auch sogleich unter Entwickelung von schwefliger Säure ein, wenn man der Flüssigkeit eine Säure zusetzt. Die Krystalle verwittern bei längerem Aussetzen an die Luft. Bei vorsichtigem Erhitzen entwickeln sie Wasser, schweflige Säure und Nitrobenzoylwasserstoff, und lassen sie einen Rückstand von schwefligsaurem Salz.

Die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung kann ausgedrückt werden durch die Formel NaO, S_2O_4, $C_{14}H_5NO_6 + 11$ aq., welche 10 Aequivalente Wasser enthält, die bei 70 bis 75° ausgetrieben werden können.

I. 0,644 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen an der Luft und dann mit Schwefelsäure 0,133 schwefelsaures Natron, entsprechend 9,01 pC. Natron. Die theoretisch sich berechnende Menge ist 8,97 pC.

II. 1,156 Grm. Substanz verloren, in einem Strom von Wasserstoffgas auf 70 bis 75° erhitzt bis sich ihr Gewicht nicht mehr verminderte, 0,305 Wasser, entsprechend 26,38 pC. Die für 10 Aequivalente theoretisch sich berechnende Menge ist 26,08 pC.

Ich versuchte, aus der Verbindung Alles darin enthaltene Wasser auszutreiben, aber es gelang mir nicht, da bei einer zwischen 90° und 100° liegenden Temperatur schon Zersetzung eintritt. Wenn die Temperatur stets unter 90° gehalten worden war, ist das erhaltene Product vollständig löslich in Wasser und mit den ursprünglichen Eigenschaften krystallisirbar. Die Analyse desselben führt zu der Formel $C_{14}H_6NaNS_2O_{12}$

$= NaO, S_2O_4, C_{14}H_5NO_6 + aq.$, wie aus folgenden Resultaten hervorgeht.

I. 0,3195 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,073 Wasser und 0,383 Kohlensäure.

II. 0,235 Grm. Substanz gaben bei dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0665 schwefelsaures Natron.

Dies giebt, auf 100 bezogen und mit den durch die Theorie geforderten Zahlen verglichen:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	32,94	32,69
Wasserstoff	2,35	2,53
Stickstoff	12,54	—
Natron	12,15	12,34
Sauerstoff	40,02	—
	100,00.	

Verbindungen des Salicylwasserstoffs.

Werden die aus Salicylwasserstoff und Alkalien entstehenden Verbindungen der Einwirkung schwefliger Säure ausgesetzt, so bilden sich sogleich krystallisirte, den im Vorhergehenden beschriebene analoge Verbindungen. Dieselben Verbindungen können auch mit Leichtigkeit dadurch erhalten werden, dafs man den Salicylwasserstoff in der Kälte mit den entsprechenden schwefligsauren Salzen schüttelt. Die Eigenschaft des Salicylwasserstoffs, solche Verbindungen zu bilden, erhält sich unverändert in den Substitutionsproducten desselben, in der Art, dafs das Chlorsalicyl, das Bromsalicyl und das Nitrosalicid ähnliche Verbindungen liefern.

Salicylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Kali. — Wird der Salicylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Kali geschüttelt, so löst er sich auf, ohne in der Flüssigkeit eine Färbung hervorzubringen; fährt man fort, Salicylwasserstoff aufzulösen, und überläfst die Lösung während einiger Augen-

[illegible]

I. 1,3[illegible] Grm. Substanz gaben 1,[illegible] Wasser und 0,4885 Kohlensäure.

II. [illegible] Grm. Substanz gaben [illegible] Wasser und 0,5[illegible] Kohlensäure.

III. 1,[illegible] Grm. Substanz gaben [illegible] schwefelsaures Kali.

IV. 1,[illegible] Grm. Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Natron [illegible] schwefelsauren Baryt.

Hiernach ergeben sich für 100 Gewichtstheile:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	34.71	34.51	35.00
Wasserstoff	2.89	3.16	3.04
Schwefel	13.22	12.72	—
Kali	19.47	19.62	—
Sauerstoff	29.71	29.99	—
	100,00	100,00	

Diese Verbindung ist weifs und perlglänzend; sie riecht schwach nach Salicylwasserstoff. Sie löst sich selbst in kaltem Wasser reichlich, und die so erhaltene Lösung trübt sich bei dem Erhitzen unter Freiwerden von Salicylwasserstoff. Sie löst sich leicht in warmem Weingeist, weniger leicht in kaltem. Ihre Lösung wird durch Säuren bei Mitwirkung von Wärme zersetzt; ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzen sie auch in der Kälte unter gelber Färbung, welche durch das sich bildende Salz des Salicylwasserstoffs (salicyligsaures Salz) bedingt wird. Wird die Verbindung vorsichtig erhitzt, so entwickelt sich Salicylwasserstoff und schweflige Säure, und es bleibt ein Rückstand von schwefligsaurem Salz, welches sich dann in schwefelsaures verwandelt. Die Lösung der Verbindung löst eine erhebliche Menge Jod, ohne sich zu färben; wenn Färbung eintritt, ist die schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt und Salicylwasserstoff wird frei. Das Brom wirkt in derselben Weise auf die schweflige Säure ein, und verwandelt den Salicylwasserstoff in Bromsalicyl, welches krystallisirt.

Salicylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Wird eine kleine Menge Salicylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Natron gemischt, so löst er sich auf; wird hingegen eine hinreichend grofse Menge Salicylwasserstoff angewendet, so erstarrt er nach kurzem Schütteln zu einer weifsen krystallinischen Masse. Wird diese Substanz unter Beihülfe von Wärme in der Mutterlauge wieder gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in schönen glänzenden Krystallen ab, welche schweflig und stechend schmecken und in reinem Wasser löslich sind; sie lösen sich auch in siedendem Weingeist, werden aber dabei theilweise zersetzt.

Salicylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von der im Anfang dieser Abhandlung angegebenen Concentration löst mit Leichtigkeit beinahe ihr gleiches Volum Salicylwasserstoff. Die

blicke sich selbst, so wird diese zu einer geruchlosen weifsen krystallinischen Masse. Zur Reinigung des Products mufs man es aus Alkohol umkrystallisiren. Leichter erhält man diese Substanz nach einer andern Darstellungsweise, die darin besteht, die aus Salicylwasserstoff und Kali entstehende Verbindung (salicyligsaures Kali) in gewöhnlichem Weingeist in der Kälte zu lösen, dann die Lösung auf 40 bis 50° zu erwärmen und einen Strom von gewaschenem schwefligsaurem Gas einzuleiten, bis die jener Verbindung eigenthümliche gelbe Farbe verschwunden ist. Die farblose Flüssigkeit setzt in der Ruhe in kurzer Zeit zarte, kugelförmig gruppirte Nadeln ab, welche fast die ganze Lösung erfüllen. Die gesammelten und getrockneten Krystalle sind das neue Salz im reinen Zustand. Seine Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $C_{14}H_7KS_2O_{10}$ $= KO, S_2O_4, C_{14}H_6O_4 + aq.$ ausdrücken, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

I. 0,386 Grm. Substanz gaben 0,110 Wasser und 0,4885 Kohlensäure.

II. 0,425 Grm. Substanz gaben 0,1165 Wasser und 0,5455 Kohlensäure.

III. 0,4355 Grm. Substanz gaben 0,158 schwefelsaures Kali.

IV. 0,372 Grm. Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Natron 0,345 schwefelsauren Baryt.

Hiernach ergeben sich für 100 Gewichtstheile :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	34,71	34,51	35,00
Wasserstoff	2,89	3,16	3,04
Schwefel	13,22	12,72	—
Kali	19,47	19,62	—
Sauerstoff	29,71	29,99	—
	100,00	100,00.	

Diese Verbindung ist weifs und perlglänzend; sie riecht schwach nach Salicylwasserstoff. Sie löst sich selbst in kaltem Wasser reichlich, und die so erhaltene Lösung trübt sich bei dem Erhitzen unter Freiwerden von Salicylwasserstoff. Sie löst sich leicht in warmem Weingeist, weniger leicht in kaltem. Ihre Lösung wird durch Säuren bei Mitwirkung von Wärme zersetzt; ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzen sie auch in der Kälte unter gelber Färbung, welche durch das sich bildende Salz des Salicylwasserstoffs (salicyligsaures Salz) bedingt wird. Wird die Verbindung vorsichtig erhitzt, so entwickelt sich Salicylwasserstoff und schweflige Säure, und es bleibt ein Rückstand von schwefligsaurem Salz, welches sich dann in schwefelsaures verwandelt. Die Lösung der Verbindung löst eine erhebliche Menge Jod, ohne sich zu färben; wenn Färbung eintritt, ist die schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt und Salicylwasserstoff wird frei. Das Brom wirkt in derselben Weise auf die schweflige Säure ein, und verwandelt den Salicylwasserstoff in Bromsalicyl, welches krystallisirt.

Salicylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Wird eine kleine Menge Salicylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Natron gemischt, so löst er sich auf; wird hingegen eine hinreichend grofse Menge Salicylwasserstoff angewendet, so erstarrt er nach kurzem Schütteln zu einer weifsen krystallinischen Masse. Wird diese Substanz unter Beihülfe von Wärme in der Mutterlauge wieder gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in schönen glänzenden Krystallen ab, welche schweflig und stechend schmecken und in reinem Wasser löslich sind; sie lösen sich auch in siedendem Weingeist, werden aber dabei theilweise zersetzt.

Salicylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von der im Anfang dieser Abhandlung angegebenen Concentration löst mit Leichtigkeit beinahe ihr gleiches Volum Salicylwasserstoff. Die

Lösung geht vor sich unter Wärmeentwickelung und Bildung einer gelben ölartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse wird. Wird etwas Wasser zugesetzt und erwärmt, so löst sich die Verbindung auf und scheidet sich dann in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln aus; welche bei mehrtägigem Aussetzen an die Luft zu einer gelben, zähen, sehr bitter schmeckenden Substanz werden.

Abkömmlinge des Salicylwasserstoffs und zweifach-schwefligsaure Alkalien. — Das Chlorsalicyl, welches selbst in der Wärme in Wasser kaum löslich ist, löst sich mit Leichtigkeit darin auf, wenn das letztere ein zweifach-schwefligsaures Alkali enthält. Löst man es in der Wärme in zweifach-schwefligsaurem Kali, so bilden sich beim Erkalten weifse glänzende kleine Krystalle. Durch Auflösen in zweifach-schwefligsaurem Ammoniak erhält man gleichfalls ein weifses krystallisirtes Product.

Das Bromsalicyl verhält sich wie das Chlorsalicyl; es bildet mit zweifach-schwefligsaurem Kali eine Verbindung, welche in weifsen glänzenden Nädelchen krystallisirt, und mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine Verbindung, welche in kleinen zusammengewachsenen Nadeln sich zeigt. Diese Verbindungen zersetzen sich, wenn man ihre Lösungen während einiger Zeit sieden läfst, oder ihnen eine Säure zusetzt und erwärmt. — Auch das Nitrosalicid bildet mit schwefligsauren Salzen salzartige Verbindungen. Es löst sich in der Wärme reichlich in zweifach-schwefligsaurem Natron, und scheidet sich bei dem Erkalten in zusammengewachsenen goldgelben Nadeln aus, welche in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind. Die mit zweifach-schwefligsaurem Kali entstehende Verbindung scheint löslicher zu seyn; die mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak gebildete Verbindung scheint nicht zu krystallisiren.

(Der Schlufs dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber den Butylalkohol;

von *A. Wurtz* *).

Alle Chemiker, welche Kartoffelfuselöl der Rectification unterworfen haben, wissen, dafs diese Flüssigkeit bei einer bedeutend unter 130° liegenden Temperatur ins Sieden kommt. Wenn das Thermometer 130° zeigt, so ist bei der Destillation schon ein beträchtlicher Theil der Flüssigkeit übergegangen.

Das überdestillirte Product bildet gewöhnlich zwei Schichten, eine untere wässerige und eine obere, welche, unabhängig von einer gewissen Menge mit übergegangenen Amylalkohols, gewöhnlichen Alkohol und, wie ich mich überzeugt habe, Butylalkohol enthält. Diese Alkohole besitzen verschiedene Siedepunkte, und man kann sie durch fractionirte Destillation trennen. Um diese, wie jedermann weifs etwas langwierigen, Operationen abzukürzen, bediene ich mich eines kleinen Kugelapparats, welchen ich über dem Kolben, in dem die Destillation stattfindet, anbringe, und welcher die Dämpfe der am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten sich condensiren und in den Kolben zurückfliefsen läfst. Ich werde diesen kleinen Apparat in meiner ausführlicheren Abhandlung beschreiben.

Nimmt man diese Destillation vor, so bemerkt man, dafs das Thermometer sich längere Zeit zwischen 108 und 118°

*) Compt. rend. XXXV, 310. — A. W. Hofmann vermuthete schon früher, in dem Fuselöl möchten neben Weingeist und Amylalkohol auch die intermediären Alkohole enthalten seyn, und veranlafste Medlock, Versuche mit dem Getreidefuselöl in dieser Richtung anzustellen, in welchem indefs nur Weingeist und Amylalkohol aufzufinden waren (diese Annalen LXIX, 217).

D. R.

stationär erhält. Ich habe die Flüssigkeit, welche zwischen diesen Temperaturgrenzen überdestillirt, für sich aufgefangen, und um sie von den ihr etwa beigemischten zusammengesetzten Aetherarten zu befreien, liefs ich sie während 48 Stunden mit Aetzkali sieden.

Nach erneuerten Destillationen sammelte ich das, was gegen 112° überging, besonders auf. Es war Butylalkohol, wie die folgenden Analysen darthun.

I. 0,305 Gramm Substanz gaben 0,722 Kohlensäure und 0,382 Wasser.

II. 0,248 Gramm Substanz gaben 0,3025 Wasser und 0,5865 Kohlensäure.

Diese Analysen ergeben, auf Procente berechnet :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,55	64,49
Wasserstoff	13,87	13,53.

Nach der Formel $C_8H_{10}O_2$ berechnen sich :

Kohlenstoff	64,86
Wasserstoff	13,51
Sauerstoff	21,63
	100,00.

Der so dargestellte Butylalkohol ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser; sein Geruch erinnert an den des Amylalkohols; nur ist er weniger unangenehm und mehr weinartig.

Schmelzendes Aetzkali verwandelt ihn in Buttersäure, unter Entwickelung von reinem Sauerstoffgas. Phosphorchlorid verwandelt ihn in Butylchlorwasserstoffäther.

Mischt man ihn mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, und nach 24 Stunden kann

man die Mischung mit Wasser versetzen, ohne dafs sich eine ölige Schichte abscheidet. Sättigt man diese Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und dampft sie im Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und butylätherschwefelsaurem Kali. Man kann leicht dieses letztere Salz mittelst siedenden absoluten Alkohols ausziehen, aus welchem es sich bei dem Erkalten in Form glänzender Blättchen abscheidet. Diese Krystalle, welche nach dem Trocknen Perlmutterglanz besitzen und sich fettig anfühlen, enthalten kein Krystallisationswasser. Ihre Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix} KO \\ C_8H_9O \end{matrix}\right\} 2\ SO_3,$$

wie es folgende Analysen darthun :

I. 0,4065 Grm. Substanz gaben 0,370 Kohlensäure und 0,182 Wasser.

II. 0,551 Grm. Substanz liefsen, nachdem sie in einem offenen Platintiegel zum Rothglühen erhitzt worden waren, 0,2455 neutrales schwefelsaures Kali.

Diese Zahlen geben, auf Procente berechnet :

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	24,82	—	C_8	24,97
Wasserstoff	4,94	—	H_9	4,68
Sauerstoff	—	—	O	—
Schwefelsäure	—	—	$2\ SO_3$	—
Kali	—	24,11	KO	24,55.

Das butylätherschwefelsaure Kali wurde im Oelbade mit cyansaurem Kali der Destillation unterworfen. Es ging eine Flüssigkeit über, in welcher cyansaures und cyanursaures

Butyloxyd enthalten waren. Diese Mischung gab bei der Zersetzung mit Kali ein ammoniakalisches Destillationsproduct, welches Butylamin enthielt. Nach dem Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure wurde chlorwasserstoffsaures Butylamin erhalten, mit welchem das Platindoppelsalz dargestellt wurde.

Das Doppelsalz von Butylamin und Platin bildet schöne goldgelbe Blättchen, welche in alsolutem Alkohol löslich sind und 35,0 pC. Platin ergaben.

Die Formel

$$C_8H_{11}N,\ HCl,\ PtCl_2$$

erfordert 35,3 pC. Platin.

Die so eben beschriebene Reaction giebt ein Mittel, das Butylamin in gröfserer Menge darzustellen, und so zu entscheiden, ob diese Base und Anderson's Petinin wirklich identisch oder nur isomer sind. Das Petinin könnte in der That mit Hofmann's Biäthylamin identisch seyn ;

$$C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Butylamin. Biäthylamin.

Man sieht, dafs durch die Gesammtheit ihrer Eigenschaften die von mir in dem Kartoffelfuselöl gefundene Flüssigkeit scharf characterisirt ist und in der Reihe der Alkohole ihren Platz einnimmt. Sowie ich eine gröfsere Menge derselben im reinen Zustand erhalten habe, werde ich untersuchen, ob der Butylalkohol, ebenso wie der Amylalkohol, die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene abzulenken.

Ueber das Gehirn;

von *E. v. Bibra.*

Etwa seit anderthalb Jahren beschäftige ich mich ausschliefslich mit der Untersuchung des Gehirns des Menschen und der Wirbelthiere. Ohne Zweifel wird mich diese Arbeit wenigstens noch eben so lang in Anspruch nehmen, und ich nehme defshalb keinen Anstand, in dem Folgenden einige kurze Notizen über meine bisher gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen.

Schon bei einer mit meinem Freunde Prof. Harlefs im Jahre 1847 gemeinschaftlich unternommenen Arbeit *) glaubten wir erkannt zu haben, und sprachen es aus, dafs der Fettgehalt des Gehirns überhaupt eine wichtige Rolle spiele in den Gesammtfunctionen desselben. Bei meinen gegenwärtigen Untersuchungen wurde diese frühere Beobachtung nur bestätigt. Ob es mir gelingen wird, in der Folge, nach Beendigung der ganzen Reihe von Untersuchungen, eine einigermafsen haltbare Theorie der physiologischen Bedeutung dieses Fettgehalts aufzustellen, kann ich jetzt noch nicht angeben; seine unbedingte Wichtigkeit indessen wird sich schon durch die folgenden Angaben herausstellen.

Die erste Reihe von Untersuchungen, welche ich durchzuführen bemüht war, beschränkte sich fast einzig auf das gegenseitige quantitative Verhältnifs des Fett- und Wassergehaltes, so wie der festen und im kochenden Aether nicht löslichen Theile der verschiedenen Gehirne.

Beim Gehirne des Menschen und der gröfseren Säugethiere wurde das Gehirn in verschiedene, durch die ganze

*) Die Wirkungen des Schwefeläthers etc. von v. Bibra und Dr. E. Harlefs. Erlangen bei Heyder, 1847.

Reihe der Untersuchungen beibehaltene, Parthien zerlegt und diese für sich einzeln behandelt.

Bei kleineren Thieren wurden blofs das grofse und kleine Gehirn getrennt, andere wurden ganz verwendet.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs bei den gröfseren Parthien des Gehirns, welche für den vorliegenden Zweck nicht ganz genommen werden konnten, stets sorgfältig die möglichst gleichen Schnitte ausgewählt wurden, so z. B. bei den Hemisphären, beim Cerebellum.

Von den Gehirnhäuten, von den gröfseren Blutgefäfsen und dergleichen, wurden die in Untersuchung genommenen Gehirne so sorgfältig als möglich befreit; die in kleinen, mechanisch nicht mehr entfernbaren Gefäfsen enthaltenen Flüssigkeiten habe ich nicht weiter berücksichtigt.

Ich weifs nicht, ob es möglich ist, durch Injectionen das Gehirn vollständig von diesen Flüssigkeiten zu befreien, ohne, abgesehen von dem Zeitaufwande, nicht irgend eine andere Flüssigkeit in das Präparat zu bringen, welche, wenn sie auch blofs Wasser ist, nicht minder auf die erhaltenen Resultate störend einwirkt.

Es wurden die einzelnen Parthien des Gehirns, sogleich nachdem sie herauspräparirt waren, in tarirten Porcellanschalen gewogen und hierauf bei 80° R. so lange getrocknet, bis sie Nichts mehr an Gewicht verloren. Oefteres, während des Trocknens wiederholtes Zerschneiden der Substanz mit einem feinen Messer beschleunigt die Operation sehr. Es ist möglich, dafs eine gewisse kleine Menge Wasser bei der angegebenen Temperatur vom Gehirne zurückgehalten wird; da aber eben so leicht Zersetzungen eintreten können, wenn eine gröfsere Wärme angewendet werden sollte, so begnügte ich mich mit 80° R. Der Gewichtsverlust nach dem Erkalten der Substanz wurde als Wasser berechnet, und die getrocknete Substanz in einem von mir schon früher angegebenen und auch

von v. Gorup*) abgebildeten, sehr einfachen Apparate mit Aether so lange ausgezogen, bis der Aether nichts mehr aufnahm. In hinreichender Menge kochendem Aether sind die Fette des Gehirns, *wenn sie vereinigt sind*, alle löslich, wenn gleich einige schwer. Wendet man aber, bei der Bestimmung der Totalmenge des Fetts, Alkohol an, so erhält man nicht unbedeutende Mengen freier Substanzen, die ich hier der Kürze halber mit dem alten Namen der extractiven Stoffe bezeichnen will.

Der ätherische Auszug, verdampft, ergab die Menge des Gesammtfettgehaltes. Der Rückstand, entweder getrocknet und gewogen, oder durch Verlust berechnet, die Summe der übrigen Bestandtheile, albuminöse Körper, Salze, extractive Stoffe.

Diefs ist in Kurzem angegeben die Methode, welche ich bei dieser ersten Reihe eingehalten habe. Die Parthien des Gehirns, welche ich zur Untersuchung verwendete, waren folgende: *Medulla oblongata; Cerebellum et pons Varoli; Crura cerebri; Hemisphären; Corpora striata; Thalami nervorum opticorum*. Ich glaube mich durch anderweitige Versuche überzeugt zu haben, dafs ich auf diese Weise so ziemlich die Repräsentanten des gröfsten und geringsten Fettgehalts anwendete. Ich will sogleich die Resultate angeben, welche ich in Betreff des Fettgehalts beim Gehirne des Menschen, der Säugethiere und einiger Vögel erhalten habe.

Fettgehalt des menschlichen Gehirns.

Im Mittel von 9 Untersuchungen, bei Individuen von 19 bis 38 Jahren, hatte das meiste Fett in absteigender Reihenfolge:

---

*) Anleitung zur qual. und quant. zoochem. Analyse von Prof. Dr. v. Gorup-Besanez. Nürnberg bei Schrag, 1850, S. 353.

1) Medulla oblongata	mit	17,14	pC.
2) Hemisphären	„	16,00	„
3) Cerebellum et p. V.	„	15,93	„
4) Crura cerebri	„	14,94	„
5) Corpora striata	„	12,84	„
6) Thalami nervorum opticorum	„	12,80	„

Wurde der Fettgehalt der angegebenen einzelnen Parthien des Gehirns, je für ein Individuum zusammengenommen, so ergab sich für eine andere Reihe folgendes :

1) Mädchen	von	19	Jahren	Typhus	11,38	pC.	Fett
2) Mann	„	19	„	Herzfehler	14,11	„	„
3) Mann	„	20	„	Phthisis pulm. tuberc.	16,40	„	„
4) Mann	„	21	„	Phthisis pulm. tuberc.	12,75	„	„
5) Mann	„	23	„	Phthisis pulm. tuberc.	16,16	„	„
6) Mann	„	27(?)	„	Durch d. Schwert ger.	13,89	„	„
7) Mann	„	33	„	Säufer, Phthis. p. tub.	15,30	„	„
8) Weib	„	35	„	Phthisis pulm. tuberc.	14,77	„	„
9) Mann	„	38	„	Caries tuberculosa	15,14	„	„

Wird aus diesen 9 Fällen ein Mittel berechnet, so ergiebt sich ein Fettgehalt von 14,43 pC. für das menschliche Gehirn in den Altersstufen zwischen 19 und 38 Jahren.

Für ältere Leute und Greise von 59 Jahren bis 86 ergab sich folgendes :

Fettgehalt der einzelnen Parthien.

1) Medulla oblongata	17,45	pC.
2) Hemisphären	13,98	„
3) Crura cerebri	13,80	„
4) Cerebellum et p. V.	12,41	„
5) Corpora striata	11,72	„

Der Gesammtfettgehalt erwies sich als folgender :

Mann	von	59	Jahren	Morbus Bright.	13,01 pC.
„	„	65	„	Marasmus senilis	12,44 „
„	„	79	„	Alterschwäche	15,32 „
„	„	80	„	„	13,41 „
„	„	86	„	„	12,42 „

Bei zwei dieser Individuen waren die Thalami nervorum opticorum nicht rein zu erhalten. Es wurden diese Parthien daher nicht mit in die Reihe aufgenommen. Bei den andern Greisen zeigten sie, eben so wie bei den jüngeren Individuen, den geringsten Fettgehalt. Würden daher die Thalami nerv. opt. mit berechnet worden seyn, so würde der *Gesammtfettgehalt* für die Greise noch geringer ausgefallen seyn. Er berechnet sich ohne die Thalami nerv. opticorum auf 13,32 pC. Für Greise und ältere Leute stellt sich also ein durchschnittlich geringerer Fettgehalt heraus, als für jüngere Individuen. Aber ich weifs nicht, ob man aus einer so geringen Anzahl von Untersuchungen berechtigt ist, einen sichern und bestimmten Schlufs zu ziehen. Zwei von geschickter Hand gewissenhaft durchgeführte Elementaranalysen können die Zusammensetzung einer Substanz hinreichend entwickeln. Bei Untersuchungen aber, wie die gegenwärtige, scheint mir eine gröfsere Reihe von Versuchen unerläfslich zu seyn, und ich halte die meinigen noch nicht für abgeschlossen, da ich im Verlaufe meiner Arbeit noch hinreichendes Material erhalten werde, um sie fortzusetzen.

Mit mehr Sicherheit kann wohl der Schlufs gezogen werden, dafs einzelne pathologische Zustände des ganzen Organismus auf den Fettgehalt des Gehirns nicht einwirken, und eben daraus kann wieder auf die Integrität des Fetts selbst geschlossen werden. Phthisis bedingt fast immer eine allgemeine Abmagerung des Körpers, und an den Stellen im Organismus, wo es eine rein chemische Rolle zu spielen bestimmt ist, ist es bei Phthisikern fast gänzlich verschwunden.

Die vorstehenden mehr oder weniger mit Tuberculose complicirten Fälle von Phthisis zeigen so verschiedenen Fettgehalt, dafs weder an eine Zunahme, noch an eine Abnahme des Fetts, bedingt durch die Krankheit, gedacht werden kann.

Ein Mehr oder Weniger des Fettgehaltes scheint mithin rein individuell zu seyn. Beim Typhus hat sich der geringe Fettgehalt von 11,38 pC. ergeben, allein ich möchte auch hier nicht auf eine pathologische Abnahme des Fetts schliefsen, indem ich wenigstens in einigen Theilen anderer Gehirne von Typhösen wieder mehr Fett gefunden habe. Weitere Versuche im Verlaufe meiner Arbeit werden wohl entscheiden.

Fettgehalt des Gehirns der Säugethiere. Fleischfresser.

Im Mittel und aus zwei gut stimmenden Versuchen wurde der Fettgehalt beim *Hunde* als folgender gefunden :

1) Thalami nervorum opticorum	24,05 pC.
2) Medulla oblongata	20,58 „
3) Crura cerebri	15,16 „
4) Cerebellum et pons Varoli	15,08 „
5) Corpora striata	15,05 „
6) Hemisphären	11,60 „

Bei einem dritten *Hunde* wurden ganz andere Verhältnisse gefunden :

1) Medulla oblongata	18,10 pC.
2) Corpora striata	13,28 „
3) Hemisphären	13,18 „
4) Cerebellum et p. V.	13,13 „
5) Crura cerebri	12,11 „
6) Thalami nerv. opt.	11,44 „

Den Gesammtgehalt an Fett ergab : I. 16,60; II. 17,24; III. 15,54.

Beim *Fuchse* ergab sich :

1) Medulla oblongata 20,00 pC.
2) Crura cerebri 16,24 „
3) Corpora striata 12,67 „
4) Cerebellum et p. V. 11,73 „
5) Hemisphären 9,28 „
6) Thalami nerv. opt. 8,72 „

Der Gesammtgehalt an Fett 13,04 pC.

Bei zwei *Katzen* als Mittel vollkommen stimmender Versuche:

1) Medulla oblongata 19,11 pC.
2) Cerebellum et p. V. 11,95 „
3) Hemisphären 11,59 „
4) Crura cerebri 10,25 „

Bei einem dritten Exemplar, bei welchem das ganze Gehirn verwendet wurde, fand sich:

1) Medulla oblongata 17,20 pC.
2) Cerebellum et p. V. 9,84 „
3) Hemisphären 5,56 „
4) Der übrige Theil des Gehirns 9,70 „

Der Gesammtfettgehalt war: I. 13,30; II. 17,65; III. 10,57. Im Mittel 13,84.

Dickhäuter.

Pferd. Zwei Thiere, 12jährig im Mittel, bei einem dritten 10jährig, stellten sich dieselben Verhältnisse in Bezug der Reihenfolge des Fettes heraus, aber die erhaltenen Gewichte wurden nicht mit den hier angegebenen zusammen gerechnet.

1) Medulla oblongata 23,32 pC.
2) Crura cerebri 18,51 „
3) Hemisphären 17,37 „
4) Cerebellum et p. V. 17,07 „
5) Thalami nerv. opt. 16,42 „
6) Corpora striata 16,22 „

Der Gesammtfettgehalt ergiebt sich : I. 15,97; II. 20,67; III. 12,79; im Mittel 16,47.

Schwein.

1)	Medulla oblongata	20,59 pC.
2)	Crura cerebri	18,50 „
3)	Thalami nerv. opt.	17,56 „
4)	Corpora striata	14,20 „
5)	Cerebellum et p. V.	11,87 „
6)	Hemisphären	11,68 „

Der Gesammtgehalt ist : 15,73.

Wiederkäuer.

Schaf. Mittel von zwei Versuchen :

1)	Medulla oblongata	18,13 pC.
2)	Crura cerebri	16,42 „
3)	Thalami nerv. opt.	14,85 „
4)	Cerebellum et p. V.	13,75 „
5)	Corpora striata	12,21 „
6)	Hemisphären	9,43 „

Gesammtgehalt : I. 13,58; II. 14,60; im Mittel 14,09.

Kalb. Mittel von zwei Versuchen :

1)	Medulla oblongata	18,95 pC.
2)	Thalami nerv. opt.	17,44 „
3)	Corpora striata	15,25 „
4)	Crura cerebri	15,24 „
5)	Cerebellum et p. V.	12,88 „
6)	Hemisphären	11,55 „

Der Gesammtgehalt an Fett ergiebt in zwei Versuchen : I. 15,64; II. 14,80; bei einem dritten Versuche wurden gefunden : 11,09. Als Mittel von den drei Versuchen : 13,84.

Reh. Mittel von zwei Versuchen :

1) Medulla oblongata	16,77	pC.
2) Crura cerebri	11,06	„
3) Cerebellum et p. V.	11,08	„
4) Hemisphären	10,13	„
5) Thalami nerv. opt.	9,41	„
6) Corpora striata	7,27	„

Gesammtfett für I. 11,03; II. 10,87; im Mittel : 10,95.

Gemse.

1) Medulla oblongata	17,29	pC.
2) Cerebellum et p. V.	11,25	„
3) Thalami nerv. opt.	10,50	„
4) Crura cerebri	9,92	„
5) Hemisphären	9,84	„
6) Corpora striata	8,82	„

Gesammtfett : 11,27.

Nager.

Es wurden drei Arten untersucht; auf das Fett und den Wassergehalt der *einzelnen Theile* konnte keine Rücksicht genommen werden. Es werden defshalb nur die Gesammtgehalte angegeben.

Hausratte	9,90	pC.
Feldhase	10,81	„
Kaninchen, erwachsen, doch jung	9,34	„
„ kaum halbe Gröfse	8,37	„

In Betreff des Fettgehaltes der einzelnen Theile des Gehirnes, stellt sich beim Menschen so wie bei den Säugethieren unbedingt ein überwiegender Gehalt der Medulla oblongata heraus. Ich habe schon früher gefunden, dafs die Nervensubstanz, wenigstens die des Rückenmarkes, mehr Fett als jene des Gehirnes enthält, und obgleich die Medulla oblongata gewöhnlich noch zum Rückenmarke gerechnet wird, dürfte sie doch, wenigstens vom chemischen Standpunkte aus, jeden-

falls als zum Nervensystem gehörig betrachtet werden. Der Gesammtgehalt des Fetts würde sich für das Gehirn überhaupt dann geringer herausstellen.

Die Hemisphären, welche beim Menschen durchschnittlich einen hohen Fettgehalt zeigen, haben bei fast allen Thieren, mit wenig Ausnahmen, einen geringeren. In Betreff der andern Parthien des Gehirns wäre es nöthig, die ganze Reihe von Tabellen über den Einzelgehalt an Fett, welche ich entworfen habe, hier mitzutheilen. Da aber diefs der Raum hier nicht gestattet, und meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen, mufs ich auf meine später erscheinende Arbeit hinweisen. Aus dem *Gesammtgehalte* an Fett, welcher bei den einzelnen Gattungen und Arten gefunden wurde, ergiebt sich, dafs zwischen dem des Menschen und der höheren Wirbelthiere nur wenig Unterschied stattfindet, und dafs namentlich hier, so wie dort, individuelle Unterschiede auftreten. Fast will es aber scheinen, als bedinge der bedeutende Fettgehalt der Medulla oblongata, so wie z. B. beim Pferde und beim Schwein, auch jenen des Gehirns. Bei den niederer stehenden Säugethieren ergiebt sich ein geringerer Fettgehalt.

Ich will jetzt die bei einigen Vogelarten gefundene Menge von Fett anführen, und einige Notizen über die Gehirnfette selbst beifügen.

Fettgehalt des Vogelgehirnes.

Nufsheher (Corvus glandarius), vier Individuen zusammen :

Grofses Gehirn	5,57 pC.
Kleines Gehirn	10,08 „

Gesammtgehalt an Fett im Gehirne 7,82 pC.

Falke (Falco pygargus) :

Medulla oblongata	18,02 pC.
Cerebellum	16,90 „
Corpora quadrigemina	14,20 „
Hemisphären	6,21 „

Gesammtfett 13,83 pC.

Graue Eule (Strix aluco):

Das ganze Gehirn 5,22 pC.

Feldhuhn, vier Individuen zusammen:

Medulla oblongata . .	13,33 pC.
Corpora quadrigemina .	10,56 „
Cerebellum	7,76 „
Hemisphären u. Rest d. Gehirns	5,42 „

Gesammtgehalt 9,27 pC.

Haustaube, 10 Individuen zusammen:

Grofses Gehirn	5,16 pC.
Kleines Gehirn	7,15 „

Gesammtgehalt 6,15 pC.

Gans, Mittel aus 5 Versuchen:

Medulla oblongata	15,05 pC.
Corpora quadrigemina	10,73 „
Cerebellum . .	9,78 „
Hemisphären . .	6,31 „

Das Mittel aus diesen 5 Versuchen ergiebt: Gesammtfett 10,59 pC.

Ein weiterer Versuch ergab:

Grofses Gehirn	5,38 pC.
Kleines Gehirn	7,49 „

Gesammtfett 6,43 pC.

Aus diesen, wenn gleich nicht zahlreichen Versuchen (26 Thiere zusammen), läfst sich ohne Zweifel dennoch der Schlufs ziehen, dafs die Hemisphären beim Vogelgehirne das wenigste Fett haben, dafs das kleine Gehirn einen gröfseren Fettgehalt als das grofse hat, und dafs das Vogelgehirn, wenigstens durchschnittlich, weniger Fett enthält, als das des Menschen und der Säugethiere.

Das Fett des menschlichen Gehirnes.

Die Arbeit über die Fette des menschlichen Gehirns, das heifst die Trennung derselben von einander, deren kurze

und leider dürftige Resultate hier folgen, hat mich fast dreiviertel eines Jahres gekostet. Wer sich mit diesen Gehirnfetten beschäftigt hat, wird mir vielleicht weniger allzugrofsen Mangel an Geschick vorwerfen, wenn ich gleich nicht läugnen kann, besonders am Anfange, manche verfehlte Methode eingeschlagen zu haben.

Nach meinen bis jetzt gemachten Erfahrungen besteht das gesammte Gehirnfett aus der schon früher hinlänglich bezeichneten Cerebrinsäure, aus Cholesterin mit allen jenen Eigenschaften, welche frühere gediegene Untersuchungen an demselben kennen gelehrt haben, und aus einer Reihe von Fetten oder fetten Säuren sehr verschiedenartiger Natur.

Die Reindarstellung dieser Körper ist mit vieler Schwierigkeit verknüpft, eine quantitative Trennung derselben und ihre Bestimmung in einem und demselben Gehirne ist fast eine Unmöglichkeit. Ich will die auf 1000 berechneten und mit verschiedenen Decimalstellen ausgerüsteten Zahlen der von mir unternommenen Versuche nicht anführen, sondern blofs im Allgemeinen bemerken, dafs man etwa 20 bis 21 pC. Cerebrinsäure, 30 bis 33 pC. Cholesterin und den Rest als ein Gemenge anderer Fette von sehr verschiedenem Schmelzpunkte annehmen kann.

Die Cerebrinsäure, welche nur in kochendem Aether und Alkohol löslich ist, läfst sich leichter von den übrigen Fetten trennen, als das Cholesterin, welches auch in kaltem Alkohol und namentlich in fetthaltigem sehr leicht löslich ist. Doch hängt auch der Cerebrinsäure ein Fettgemenge sehr hartnäckig an, welches nur schwierig sich durch Aether entfernen läfst. Langwierige Operationen, öfteres Verseifen und Wiederausscheiden der fetten Säuren u. s. w. geben endlich den gröfsten Theil derselben rein.

Ich habe diese nach der von Heintz befolgten Methode durch fractionirte Fällung mit essigsaurem Blei zu trennen

versucht, und hierbei eine Reihe von fetten Säuren erhalten, von welchen ich nur vorläufig bemerken will, dafs, wenn die beiden Hemisphären eines und desselben Gehirns, jede für sich, untersucht wurden, bei beiden ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten wurden, dafs aber ein zweites und drittes Gehirn zwar ähnliche, aber nicht gleiche Resultate ergab.

Ich will nur zwei Beispiele angeben, welche zeigen, wie verschiedene fette Säuren in zwei Gehirnen gefunden wurden, indem ich den Schmelz- und Erstarrungspunkt der ausgeschiedenen Säuren als Kriterium ihrer Verschiedenheit annehme *).

	I. *Gehirn*		II. *Gehirn*	
Fette Säure.	Schmilzt bei :	Erstarrt :	Schmilzt :	Erstarrt :
	+ 48° R.	46°	52° R.	48°
	46	44	48	46
	43	41,5	47	45
	38	37,5	45	43
	36	32	43	40
	22	20	40	37
			32	27
			25	22.

Eine flüssige fette Säure, entweder nicht fällbar durch essigsaures Blei, oder ein ganz leicht lösliches Salz bildend, findet sich ebenfalls; sie erstarrt erst unter — 4° R. Ferner tritt ein schwer schmelzbarer Körper, welcher est bei 75 bis 80° weich wird, auf. Die von Heintz im Menschenfette aufgefundene fette Säure mit Schmelzpunkt : 69° C. glaube ich ebenfalls gefunden zu haben, aber theils gestattete

*) Schmelz- und Erstarrungspunkt wurden auf die Weise bestimmt, dafs kleine Mengen der fetten Säuren auf möglichst dünne kleine Glasschalen (Trümmer vor der Lampe geblasener Kolben) gebracht und auf Wasser erwärmt wurden. Ein empfindliches Thermometer war ins Wasser eingesenkt und für die Circulation des letzteren gesorgt.

die aufserordentlich geringe Menge derselben keine nähere Untersuchung, theils fürchtete ich bei diesen geringen Quantitäten immer noch eine Verunreinigung mit Cholesterin. Ich kann bei den kleinen Mengen von fetten Säuren, welche ich erhalten habe, vorläufig an eine Benennung derselben nicht denken, und habe eben so zur Vergleichung mit bereits beschriebenen Stoffen keinen weiteren Anhaltspunkt. Ich habe defshalb weder einer Analogie noch eines Namens erwähnt.

Leider sind die Resultate, welche ich in Bezug auf diese Hirnfette erhalten, keine glänzenden. Aber die Reindarstellung ein- und desselben fetten Körpers in gröfserer Menge, und aus *einem* und demselben Gehirne, wird sich schwerlich bewerkstelligen lassen. Nimmt man das Gesammtfett von mehreren, von 10 bis 12 Gehirnen zusammen in Untersuchung, so wird man natürlich gröfsere Mengen ein- und derselben fetten Säure erhalten, und ich beabsichtige diefs später auch zu thun. Aber über die Art und Weise, wie die Fette im Gehirne ihre physiologische Rolle spielen, wird man vielleicht am wenigsten Aufschlufs erhalten. Ich habe, so viel es mir immer möglich war, alle untersuchten Fettgemenge auf ganz gleiche Weise, und mit gleichen, am Anfange angewendeten Gewichtsmengen untersucht, und habe, wie ich schon anführte, bei ein- und demselben Gehirne, bei welchem die Fette in zwei Parthien getrennt wurden, übereinstimmende Resultate erhalten. Bei einem zweiten, dritten und vierten Gehirne aber wurden mehr oder weniger dieser fetten Säuren gefunden. Vielleicht erhält hierdurch die Vermuthung Raum, dafs die Fette des Gehirns im lebenden Organismus in einer fortwährenden gegenseitigen Zersetzung, in einem Austausche ihrer Atome begriffen sind, ähnlich den besser gekannten Substanzen aus der Fleischflüssigkeit, und dafs hierin ein Theil ihrer physiologischen Thätigkeit besteht, indem sich das eine in das andere umsetzt. Ich habe in den Fetten des Gehirns Glycerin gefunden und

Ammoniak, und ohne Zweifel ist auch ein Theil, wenn gleich ein geringer derselben, an Erden und Alkalien gebunden, aber ich kann erst in einer späteren Mittheilung hierüber ausführlicher sprechen.

Wassergehalt des menschlichen Gehirnes.

In Betreff des Wassergehalts des menschlichen Gehirnes sowohl als jenem der warmblütigen Wirbelthiere will ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen kürzer zusammenfassen, als diefs beim Fette geschehen ist. Das meiste Wasser in absteigender Reihe hatten: Thalami nerv. opt., Cerebellum et pons Varoli, Corpora striata, Crura cerebri, Hemisphären, Medulla oblongata. Diefs sind die aus 8 Untersuchungen von Individuen von 19 bis 38 Jahren die Mittel.

Als Gesammtgehalt an Wasser im Gehirne ergab sich:

Mädchen	von	19	Jahren	76,68 pC.
Mann	„	20	„	74,53 „
„	„	21	„	77,99 „
„	„	23	„	73,25 „
„	„	27	„	74,90 „
„	„	33	„	74,81 „
Weib	„	36	„	75,79 „
Mann	„	38	„	76,41 „

Als Mittel ergiebt sich 75,54 pC.

Bei den oben angegebenen älteren Individuen und an den drei Greisen wurde in absteigender Reihe der gröfste Wassergehalt gefunden bei: Thalami nerv. opt., Corpora striata, Cerebellum et pons Varoli, Hemisphären, Crura cerebri, Medulla oblongata.

Als Gesammtgehalt ergab sich:

Mann	von	59	Jahren	75,80 pC.
„	„	65	„	76,39 „
„	„	79	„	75,68 „

Mann von	80 Jahren	74,58 pC.
„ „	86 „	77,63 „

Als Mittel berechnet sich 76,01 pC. Also bei Greisen mehr Fett und wenig Wasser, wenn man nämlich die Mittelzahl berücksichtigt. Berechnet man aber die einzelnen Zahlen, so ist, wenigstens was den Wassergehalt betrifft, dieser Schlufs nicht zu ziehen.

Wassergehalt des Gehirnes der Säugethiere.

Wieder, wie oben in abwärtssteigender Reihe, wurde bei den *Fleischfressern* der Wassergehalt gefunden :

Hund	*Fuchs*	*Katze*
Hemisphären	Hemisphären	Hemisphären
Cerebellum et p. V.	Corpora striata	Cerebellum et p. V.
Crura cerebri	Cerebellum et p. V.	Crura cerebri
Corpora striata	Crura cerebri	Medulla oblong.
Thalami nerv. opt.	Thalami nerv. opt.	
Medulla oblong.	Medulla oblong.	

Als Gesammtgehalt an Wasser :

Hund	*Fuchs*	*Katze*
74,28	74,84	75,95.

Für die Dickhäuter ergab sich :

Pferd	*Schwein*
Thalami nerv. opt.	Hemisphären
Cerebellum et p. V.	Cerebellum et p. V.
Corpora striata	Corpora striata
Hemisphären	Crura cerebri
Crura cerebri	Thalami nerv. opt.
Medulla oblong.	Medulla oblongata.

Der Gesammtgehalt :

Pferd	*Schwein*
73,72	74,77.

Bei den Wiederkäuern wurde gefunden :

Kalb und *Schaf* (ganz gleich) :

Hemisphären
Corpora striata
Cerebellum
Thalami nerv. opt. } mit sehr wenig
Crura cerebri } Unterschied.
Medulla oblongata.

Reh :		*Gemse* :	
Corpora striata	} fast	Thalami nerv. opt.	} fast
Thalami nerv. opt.	} gleich.	Corpora striata	} gleich.
Cerebellum et p. V.		Cerebellum et p. V.	
Hemisphären		Crura cerebri	
Crura cerebri		Hemisphären	
Medulla oblongata.		Medulla oblongata.	

Als Gesammtgehalt ergab sich :

Kalb	*Schaf*	*Reh*	*Gemse*
77,14	77,60	79,27	78,63.

Bei den Nagern fand sich der Gesammtwassergehalt :

Für *Ratte*	mit	74,25 pC.
„ *Feldhase*	„	74,59 „
„ *Kaninchen*	„	78,42 „
„ „ jung	„	80,00 „

Während beim Menschen die Hemisphären einen geringen Wassergehalt zeigen, den geringsten nach der Medulla oblongata, haben jene der Thiere, mit wenig Ausnahmen, das meiste. Es scheint diefs mehr als Zufall zu seyn, obgleich eigenthümlicher Weise der Wassergehalt des Gemsengehirnes, in Betreff seiner Vertheilung in den einzelnen Parthien, jenem des Menschen sehr ähnelt. Die Medulla oblongata hat, wie beim Menschen, allenthalben den geringsten Wassergehalt. Was den Gesammtwassergehalt betrifft, so würde sich nur

schwierig irgend ein auf Gattung oder Art gegründeter Unterschied auffinden lassen.

Bei dem Vogelgehirne ergab sich folgendes :

Nufsheher :	*Falke :*
Grofses Gehirn	Hemisphären
Kleines Gehirn.	Cerebellum
	Medulla oblongata
	Corpora quadrigemina.

Feldhuhn :	*Eule :*
Cerebellum	Hemisphären } fast
Hemisphären	Cerebellum } gleich.
Corpora quadrigemina	Corpora quadrigemina
Medulla oblongata.	Medulla oblongata.

Taube :	*Gans :*
Grofses Gehirn	Grofses Gehirn
Kleines Gehirn.	Kleines Gehirn.

Der Gesammtgehalt an Wasser ergab folgendes :

Nufsheher	77,40	pC.
Falke	77,79	„
Eule	79,27	„
Feldhuhn	77,91	„
Taube	81,59	„
Gans	79,63	„

Hieraus ergiebt sich, dafs bei den Vögeln das kleine Gehirn einen etwas gröfseren Wassergehalt als bei den Säugethieren zu haben scheint, welcher bisweilen, wie beim Feldhuhn, jenen der Hemisphären noch übertrifft. Das grofse Gehirn zusammengenommen hat übrigens immer noch mehr Wasser, als das kleine.

Der Gesammtwassergehalt des Vogelgehirns ist indessen jedenfalls gröfser, als der der Säugethiere.

Gegenseitiges Verhalten der grauen und weifsen Substanz.

Das gegenseitige Verhalten dieser Substanzen stellt sich am leichtesten heraus, wenn man die Fett- und Wassergehalte gegen einander hält. Ich will defshalb die ganzen Versuche hier anführen :

Mann von 30 Jahren.

	Graue Substanz d. Hemisphären	Weifse Substanz der Corp. call.	Weifse Substanz der Medulla obl.
Fett	6,43	20,43	14,67
Wasser	83,57	69,19	71,55
Unlösliches	10,00	10,38	13,78.

Mann von 59 Jahren.

	Graue Substanz d. Hemisphären	Weifse Substanz der Hemisphären	Weifse Substanz der Corp. call.
Fett	5,46	20,39	21,18
Wasser	88,22	72,15	63,54
Unlösliches	6,32	7,46	15,28.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die graue Substanz bedeutend weniger Fett und mehr Wasser als die weifse hat, und weitere Untersuchungen haben mir gezeigt, dafs in der grauen Substanz nur sehr wenig Cerebrinsäure vorhanden ist, während die oben erwähnten Fette und fetten Säuren die Hauptrolle spielen. Das Cholesterin ist zwar auch nicht gleich vertheilt und in etwas gröfserer Menge in der weifsen Substanz als in der grauen enthalten, indessen nicht in so auffallendem Verhältnisse als die Cerebrinsäure.

Ich bin gespannt, wie sich in dieser Hinsicht Thiergehirne verhalten. Vielleicht kann durch die Lösung dieser Frage irgend wie einiges Licht auf die physiologische Bedeutung der Fette im Gehirne geworfen werden.

Nur wenige Versuche habe ich bis jetzt in Betreff des Verhaltens des Körpergewichts zu jenem des Gehirns anstellen können; indessen scheinen einige Versuche zu zeigen, dafs zwar allerdings, wie vorauszusehen, das Gewicht des Gehirns für niedere Thiere ein geringeres als für höhere stehende, im Verhältnisse zum Körpergewichte ist, dafs aber auch hierin Ausnahmen stattfinden. So fand ich z. B. bei der Ratte für 1,0000 Körpergewicht 0,0058 oder 0,58 pC., beim Kaninchen 0,55 pC., bei der Eule hingegen 2,12 und bei einem kleinen Falken 1,98 pC.

Als Mittel von 10 Versuchen ergab sich für den Wasserfrosch 0,26 pC., für die Ringelnatter 0,12, für den Karpfen 0,047 pC.

Diefs sind die vorzüglichsten Resultate, welche ich bis jetzt bei meiner Arbeit über das Gehirn erhalten habe. Ihre sehr grofse Lückenhaftigkeit sieht vielleicht Niemand so gut ein, als ich selbst. Ich bin damit beschäftigt einen Theil dieser Lücken auszufüllen, und hoffe vielleicht im weiteren Verlaufe meiner Arbeit eine oder die andere der Fragen zu lösen, welche ich mir gestellt habe. Aber ich mag mir nicht bergen, dafs der gröfste Theil derselben gar nicht oder nur unzulänglich beantwortet werden wird, wenn ich die Gröfse des Feldes und meine Kräfte bemesse.

Nürnberg am 7. November 1852.

Briefliche Mittheilungen
von *L. Chiozza.*

I. Ueber eine Verbindung der Pelargonsäure mit Stickoxyd.

Man weifs nach den Versuchen von Cahours (Annales de chimie et de physique, II, 274), dafs der in dem Fenchelöl enthaltene Kohlenwasserstoff sich direct mit dem Stickoxyd zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigt. Diese Thatsache war bisher das einzige Beispiel einer organischen Verbindung, welche Stickoxyd enthält.

Als ich mir Pelargonsäure durch Oxydation von Rautenöl, nach dem von Gerhardt (in dessen Comptes rendus, 1848, 243) angegebenen Verfahren, darstellen wollte, wurde ich im Verlauf dieser Arbeit zu der Entdeckung einer Verbindung dieser Säure mit Stickoyxd geführt, welche Verbindung sehr deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften besitzt und mit den Basen gut krystallisirbare Salze bildet.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Rautenöl ist durch Gerhardt und durch Cahours untersucht worden (Gerhardt's Comptes rend., 1848, 247), und wenn die in dem Folgenden zu beschreibende Substanz sich nicht bei den Versuchen dieser ausgezeichneten Chemiker gezeigt hat, so ist dies wahrscheinlich der Natur des von ihnen angewendeten Oels zuzuschreiben; man weifs in der That, dafs je nach der Anwesenheit oder Abwesenheit gewisser Kohlenwasserstoffe die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen eine verschiedene seyn kann.

Ich habe in folgender Weise operirt. Das Rautenöl wurde mit einem gleichen Gewicht käuflicher Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt war, behandelt; bei einer andern Darstellung wendete ich reine Salpetersäure an,

aber die Resultate waren dieselben. Nach drei- bis vierstündigem Sieden wurde die auf der Säure aufschwimmende ölartige Schichte abgenommen, gewaschen und dann mit concentrirter kaustischer Kalilauge behandelt.

Es bildete sich eine Art syrupdicker, stark gefärbter Emulsion, in welcher ein krystallinischer Niederschlag suspendirt war, dessen Menge auf Zusatz von mehr Wasser sich vergröfserte. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, und das klare Filtrat zur Darstellung der Pelargonsäure verwendet, welche den Hauptbestandtheil des Products ausmacht.

Der Niederschlag wurde zuerst mit Aether behandelt, um ihn von einem noch darin enthaltenen neutralen Oel zu befreien, und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Im reinen Zustand zeigt er sich in Form prächtiger quadratischer Tafeln von schön gelber Farbe und starkem Glanz; er ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, löst sich aber in diesen Flüssigkeiten bei der Siedehitze leicht auf. Erhitzt man ihn rasch, so brennt er ab wie ein Gemenge von Salpeter und Kohle, und läfst einen Rückstand von kohlensaurem Kali.

Meine Versuche ergaben mir, dafs dieser gelbe Niederschlag das Kalisalz einer neuen Säure ist, welcher nach meinen Analysen die Formel

$$C_9H_{18}O_2 \, . \, N_2O_2$$

zukommt *).

Zum Zweck der Isolirung dieser Säure hat man nur das Kalisalz in siedendem Wasser zu lösen und die Lösung mittelst einer verdünnten Mineralsäure zu zersetzen; die Säure $C_9H_{18}O_2 \, . \, N_2O_2$ scheidet sich dann auf dem Boden des Gefäfses in Form eines sehr schweren, schwach gelblich gefärbten Oels

---

*) Es ist in dieser Mittheilung Gerhardt's Schreibweise befolgt, wonach, für H = 1, C = 12, O = 16, N = 14. D. R.

ab, welches einen schwachen Geruch besitzt, der mit dem der Pelargonsäure keine Aehnlichkeit hat. Man braucht die Säure nur mit siedendem Wasser zu waschen und sie im Wasserbad zu trocknen, um sie ganz rein zu haben. Man kann sie nicht mit Chlorcalcium trocknen, denn sie löst dieses in geringer Menge auf.

Diese Säure macht auf Leinen einen gelben Fleck und auf Papier einen Fettfleck, der bei dem Erwärmen verschwindet. Erhitzt man eine kleine Menge der Säure in einem Proberöhrchen, so tritt zu einem gewissen Zeitpunkt auf einmal eine reichliche Entwicklung von Stickoxyd ein, welchem brennbare Gase beigemengt sind. Diese Eigenschaft der Säure $C_9H_{18}O_2 . N_2O_2$ erschwert die Analyse derselben sehr, und zwingt, sehr lange Verbrennungsröhren anzuwenden. Ich erhielt folgende Resultate:

0,299 Grm. Substanz gaben 0,543 Kohlensäure und 0,228 Wasser.

0,263 Grm. Substanz gaben 30 Cubikcentimeter Stickgas bei 18° und 765mm Barometerstand.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	49,5	49,5
Wasserstoff	8,4	8,2
Stickstoff	13,3	12,8.

Andere Analysen gaben mir Zahlen, welche den obigen sehr nahe kommen. Ich hätte gewünscht, die Richtigkeit der aufgestellten Formel noch durch die directe Bildung der Substanz, durch Einwirkung von Stickoxyd auf Pelargonsäure, darstellen zu können, aber die in dieser Absicht angestellten Versuche führten nicht zu einem befriedigenden Resultate. Es könnte indefs der Fall seyn, dafs die Säure $C_9H_{18}O_2 . N_2O_2$ durch die Einwirkung des Kalis auf die Oxydationsproducte des Rautenöls entstehe, denn ich beobachtete stets, dafs bei der Behandlung mit Kali eine viel beträchtlichere Temperatur-

erhöhung eintrat, als durch die bloſse Neutralisation der Pelargonsäure hätte veranlaſst werden können. Spätere Untersuchungen können indessen allein hierüber entscheiden.

Die hervorstechendste Eigenschaft der Säure $C_9H_{18}O_2 . N_2O_2$ ist die nur sehr geringe Löslichkeit aller ihrer Salze in kaltem Wasser.

Das Natronsalz wird in schönen gelben Blättchen erhalten, die dem Kalisalz ähnlich sind; aus einer bei dem Sieden gesättigten Lösung scheidet sich das Salz bei dem Abkühlen fast vollständig wieder ab.

Das Ammoniaksalz ist nicht löslicher, als das vorhergehende Salz; es krystallisirt in sehr glänzenden, in die Länge gezogenen Blättchen. — Das mit der Säure $C_9H_{18}O_2 . N_2O_2$ getränkte Papier färbt sich gelb und wird undurchsichtig, wenn man es in eine selbst mit dem 1000fachen Volum Wasser verdünnte Ammoniakflüssigkeit taucht.

Das Barytsalz wurde durch doppelte Zersetzung erhalten; es bildet ein gelbes, sehr leichtes Pulver. 0,326 Grm. dieses Salzes gaben 0,130 schwefelsauren Baryt, entsprechend 23,3 pC. Baryum; die Formel $C_9H_{17}BaO_2 . N_2O_2$ verlangt 23,9 pC.

Das Silbersalz gleicht im Ansehen dem Barytsalz. Bei dem Erhitzen entzündet es sich und brennt mit grünlicher Flamme, unter Zurücklassung von reinem Silber. 0,119 Grm. des Salzes hinterlieſsen 0,040 Silber = 33,6 pC.; die Formel $C_9H_{17}AgO_2 . N_2O_2$ verlangt 33,2 pC.

Ich bedaure, nicht noch weitere Einzelnheiten über diese interessante Verbindung anführen zu können, aber der Mangel an Material zwang mich, meine Untersuchung auf die oben mitgetheilten Versuche zu beschränken.

II. Ueber wasserfreie Caprylsäure und Pelargonsäure.

Ich theile Ihnen die Resultate mit, welche ich bei meinen weiteren Versuchen über wasserfreie Säuren erhalten habe, und zwar über die Caprylsäure und die Pelargonsäure.

Die Caprylsäure wurde aus Cocosnufsöl nach Fehling's Methode dargestellt; von der sie begleitenden Capronsäure trennte ich sie, indem ich das Gemenge mit Aetzbaryt neutralisirte, und das zuerst auskrystallisirende Barytsalz durch öfteres Umkrystallisiren reinigte.

Dieses Salz wird durch Phosphoroxychlorid sehr leicht angegriffen, wefshalb man es nicht vorher in Kalisalz umzuwandeln braucht; die Einwirkung findet unter schwacher Temperaturerhöhung statt, und das Gemenge wird zu einer teigigen Masse, aus welcher sich die wasserfreie Caprylsäure durch alkoholfreien Aether leicht ausziehen läfst.

Man behandelt die ätherische Lösung mit einer schwachen Auflösung von kaustischem Kali, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium verjagt man den Aether durch Eindampfen im Wasserbad.

Die auf diese Weise erhaltene wasserfreie Caprylsäure (Capryl-Caprylat) ergab bei der Analyse Zahlen, welche vollkommen mit der Formel *)

$$C_{16}H_{30}O_3 = \left.\begin{matrix} C_8H_{15}O \\ C_8H_{15}O \end{matrix}\right\} O$$

übereinstimmen.

Sie ist ein farbloses, sehr leicht bewegliches, fett anzufühlendes Oel von geringerem specifischem Gewicht als Wasser. Sie riecht ekelhaft; der Geruch hat einige Aehnlichkeit mit dem der Früchte des Johannisbrodbaumes. Beim Erhitzen

*) Nach Gerhardt's Schreibweise; vergl. S. 226. D. R.

einiger anderer Producte, welche von der Zersetzung der letzteren Säure herrühren. Die Veränderung, welche diese Substanz bei dem Erwärmen erlitt, kann man nachweisen, indem man sie der Einwirkung der Kälte aussetzt; es bildet sich dann ein krystallinischer Niederschlag, der sich nur bei dem Umrühren des Gemenges wieder auflöst.

Wird ein Tropfen des Benzoyl-Pelargonats an feuchter Luft sich selbst überlassen, so bilden sich in ihm feine Krystalle von Benzoësäure. Mit Alkalien bildet das Benzoyl-Pelargonat leicht benzoësaures und pelargonsaures Salz.

Ich hätte gewünscht, einige gemischte wasserfreie Säuren, welche Capryl enthalten, darstellen zu können, aber die Schwierigkeiten, welche mit der Trennung der Capronsäure von der Caprylsäure verbunden sind, und der Verlust an Substanz, welchen das häufige Umkrystallisiren verursacht, liefsen mich die letztere Säure nicht in hinreichender Menge erhalten, um die ihr entsprechende wasserfreie Säure einer tiefer eingehenden Untersuchung unterwerfen zu können.

III. Ueber eine neue Bildungsweise der Aldehyde.

Ich habe eine Reaction beobachtet, welche mich hoffen läfst, dafs sich die Aldehyde durch die Chlorverbindungen der entsprechenden Radicale erhalten lassen.

Giefst man Chlorbenzoyl auf wohl getrocknetes Wasserstoffkupfer (nach der Methode von Wurtz bereitet), so tritt eine äufserst heftige Reaction ein, und ein Theil des Wasserstoffkupfers verwandelt sich in Kupferchlorür, während ein anderer durch die blofse Einwirkung der Wärme zersetzt wird, ehe er mit dem Chlorbenzoyl in chemische Wirkung kommt.

Behandelt man dann die Masse mit heifsem Wasser, um den Ueberschufs des Chlorbenzoyls zu zerlegen, so zeigt der Rückstand nur den reinen und deutlichen Geruch nach Bittermandelöl.

Die Einwirkung des Chloracetyls *) auf Wasserstoffkupfer ist noch heftiger, als die des Chlorbenzoyls, und ich habe noch nicht die Bedingungen aufgefunden, unter welchen sich eine genügende Menge des Aldehyds erhalten läfst, um seine Bildung unter diesen Umständen aufser Zweifel zu setzen.

Diese Reactionen lassen sich übrigens einfach durch folgende Gleichungen ausdrücken :

$$ClH + cu\,H = Cl\,cu + (H\,.\,H)$$
$$Cl\,(C_7H_5O) + cu\,H = Cl\,cu + (H\,.\,C_7H_5O)$$
$$Cl\,(C_2H_3O) + cu\,H = Cl\,cu + (H\,.\,C_2H_3O)$$

Die synthetische Bildung der Acetone scheint mir gleichfalls von grofser Wichtigkeit zu seyn, aber es ist dazu wahrscheinlich die Anwendung der Verbindungen von Metallen mi sauerstofffreien Radicalen nothwendig, deren Darstellung mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist :

$$Cl\,(C_2H_3O) + Zn\,(CH_3) = Cl\,Zn + (CH_3\,.\,C_2H_3O).$$

Ueber die Bestandtheile des Froschfleisches;
von *Fr. Grohé.*

In dem Archiv für physiologische Heilkunde veröffentlichte in jüngster Zeit Professor Moleschott in Heidelberg, zugleich mit seinen Untersuchungen über die Bildungsstätte der Galle, das Vorkommen einiger organischer Körper unter den Bestandtheilen des Froschfleischextractes, denen er bei

*) Vgl. diese Ann. LXXXIII, 112. Auch in den Formeln dieser Mittheilung ist Gerhardt's Schreibweise befolgt.

den gleichzeitig über diese Atomencomplexe angestellten Versuchen begegnet war. Die Resultate, welche aus diesen chemischen Forschungen hervorgegangen, sind für den Arzt, den Physiologen wie Chemiker gleich wichtig, so dafs eine genaue Wiederholung dieser Versuche nur wünschenswerth erscheinen konnte.

Durch gütige Mittheilung von Seiten des Herrn Professor v. Liebig überkam mir oben bezeichnete Abhandlung zuerst und in einem besondern Abdrucke, mit dem gleichzeitigen Wunsche, die Untersuchungen in dem Sinne, wie sie sich niedergeschrieben fänden, in Ausführung zu bringen, um die Richtigkeit der hier gewonnenen Resultate durch eigene Anschauung bestätigt zu sehen, denn ihre Wahrheit kann für die Theorie des thierischen Stoffwechsels nur von der höchsten Bedeutung seyn, da sie uns das allmälige Zerfallen eines in der mechanischen Oeconomie des Thierorganismus so wichtigen Organsystemes, die Grenzen für die darin mögliche Oxydation der Ernährungsflüssigkeiten, so wie die, als letzte Producte der regressiven Stoffmetamorphose daraus hervorgehenden Atomencomplexe, am klarsten vor Augen führt.

Seit den klassischen Untersuchungen, welche Liebig über die Fleischsubstanz anstellte und die allen spätern Forschern als Kanon jederzeit vor Augen schwebten, versuchte man es, die hier gewonnenen Resultate bei verschiedenen andern Fleischsorten in gleicher Weise wieder aufzufinden. Schlofsberger*) erhielt bei seinen Untersuchungen über das Menschenfleisch dieselben Producte, wie auch Gregory in der Sphäre der niedern Wirbelthierklassen denselben Qualitäten begegnete, welche nur in ihren quantitativen Verhältnissen einige Abweichungen zu zeigen schienen. Kreatin, Kreatinin,

*) Schlofsberger, Archiv für physiologische Heilkunde Bd. VII, S. 209 bis 211.

Inosit, Inosinsäure, Milchsäure, Phosphorsäure und die Oxyde der reinen Alkalimetalle treten überall, unter den entsprechenden Verhältnissen, als integrirende Bestandtheile der verschiedenartigsten Fleischsorten auf.

Was indefs allen frühern Forschern ganz und gar entgangen zu seyn schien, die Anwesenheit von Harnstoff und Oxalsäure unter den organischen Bestandtheilen des Fleischextractes nachzuweisen, versucht Prof. Moleschott, in seiner Bearbeitung des Froschfleisches auf mikrochemischem Wege zu erhärten.

Liebig *) sagt zwar im Schlufsworte zu seiner Untersuchung über das Fleisch : „Ich halte es für angemessen, hervorzuheben, dafs ich weit entfernt bin, mit dieser Untersuchung die Natur und Beschaffenheit der in der Fleischflüssigkeit vorkommenden Stoffe für ermittelt zu halten, ich glaube ganz im Gegentheil, dafs sie erst als der Anfang einer vollkommenern Arbeit angesehen werden darf". Am Schlusse heifst es aber weiter : „Ich habe mir die gröfste Mühe gegeben, in der Fleischflüssigkeit Harnstoff oder Harnsäure nachzuweisen, und ich glaube, dafs es mir gelungen seyn würde, selbst wenn nur ein Milliontel darin vorhanden gewesen wäre".

Gleichwohl könnten die in ihrer Lebensweise so abweichenden Geschöpfe auch in dieser Beziehung einige Verschiedenheiten nach sich ziehen, welche uns zu solchen Schlüssen berechtigten. Betrachtet man nur die einfache und homöopathische Lebensweise dieser Thiere, welche in anatomischen Räumen oft Monate lang sich mit einem Trunke Wassers als einziger Nahrung begnügen müssen, so mufs man wohl annehmen, dafs der Stoffwechsel ein äufserst langsamer und

*) Diese Annalen LXII, 366. — Liebig, chem. Untersuchung über das Fleisch. Heidelberg 1847, S. 110.

träger, die Secretionen und Excretionen auf ein Minimum heruntersinken, und alle Stoffe bis zum letzten brauchbaren Atome in dem Kreislaufe durch den Körper zu den verschiedenartigsten Zwecken verwendet werden. Dafs sich zuletzt Anhäufungen von Stoffen in den Geweben vorfinden könnten, welche als wahre Excrete wie Harnstoff etc. keiner weitern Verwendung mehr fähig, liefse sich wohl annehmen, ohne dafs wir jedoch hierüber bestimmte Beweise in den Händen hätten. Ja, es scheint die Natur, ihren allgemeinen Bildungsgesetzen treu bleibend, auch auf dieser Stufe des Thierlebens keine Ausnahmen zuzulassen, da es der wissenschaftlichen Forschung noch nicht gelungen ist, positive Beweise für die eben ausgesprochene Vermuthung beizubringen.

Ich begnüge mich in Nachstehendem blofs das mitzutheilen, was ich als bestimmt nachweisen und characterisiren konnte, indem ich mir in einer spätern Arbeit nochmals erlauben werde, ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen und besonders dann die physiologischen Seiten, welche uns hier nicht uninteressante Gesichtspunkte darbieten, etwas genauer ins Auge zu fassen. In dieser letzten Beziehung sey hier nur noch bemerkt, dafs, da dem Verfasser dieser Zeilen der Nachweis des Harnstoffes in der Flüssigkeit des Froschfleisches nicht möglich war, die Ansicht, als bilde sich der Harnstoff bereits in den Geweben selbst und nicht erst in dem Blute, einige weitere Beweise wünschenswerth erscheinen lassen möchte.

Es wurden zu vorliegender Untersuchung, welche grofsentheils in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen und unter den Auspicien des Herrn Professor v. Liebig in Ausführung kam, in verschiedenen Abschnitten bis gegen 200 Frösche in Bearbeitung genommen, von denen die untern Extremitäten, die Muskeln des Bauches und das Herz das einzig brauchbare und ziemlich reine Material abgaben.

Die diesen Theilen entlehnten Fleischmassen wurden in einem Porcellanmörser zerdrückt, was sehr leicht geschehen kann und der nachherigen Arbeit aufserordentlichen Vortheil gewährt. Nach Beendigung dieser Operation wurden die zerkleinerten Massen in einem Becherglase mit lauem Wasser übergossen und mit einem Glasstabe einige Minuten lang sehr heftig gequirlt. Diese kleine Manipulation zeigte sich sehr vortheilhaft, da die noch nicht ganz zerfallenen Muskelbündel sich durch die ganze Masse hindurch vollständig auflösen, die zwischen denselben befindlichen Flüssigkeitstheilchen in dem Becherglase zusammengehälten werden, und so beim nachherigen Auspressen der letzte Tropfen Fleischsaftes gewonnen werden kann. Das in dem Prefstuche zurückbleibende Fleischfibrin behält in der Regel eine schwach grau-röthliche Farbe, und zeigt gegen Chlorwasserstoffsäure und Kalkwasser etc. das nämliche Verhalten wie das Fleischfibrin anderer Thiergattungen. Die ausgeprefste trübe Flüssigkeit erscheint unbedeutend röthlich gefärbt und röthet Lackmuspapier ganz schwach. Im Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt, zeigt sich in der Flüssigkeit eine sehr lebhafte Bewegung; zwischen 65 und 70° scheidet sich in grofsen Flocken ein ziemlich reiches und fast weifses Gerinsel ab, indefs die oben stehende Flüssigkeit ganz hell und mit einem Stich ins Gelbliche versehen ist. Auch S c h l o f s b e r g e r*) berührt schon bei seinen Untersuchungen über das Fleisch eines Kaimans die eigenthümliche, farblose Beschaffenheit des niederfallenden Albumingerinsels : „In Betreff der Menge und Färbung des Coagulums“, spricht sich der genannte Forscher an bezeichnetem Orte aus, „schlofs sich dasselbe sehr nahe an Fischfleisch an, indem die Quantität desselben sehr ansehnlich, die Farbe aber nur grau, selbst bei 10° C. nicht röthlich war (geringe Quantität von Cruor)“.

*) Diese Annalen, XLIX, 343.

Geruch und Geschmack theilte diese Fleischbrühe in gleicher Weise mit den aller übrigen Fleischsorten, nur dafs sich noch, wie bei jeder Thiergattung, ein eigenthümliches specifisches Aroma vorfindet, welches auch den fast einzigen characteristischen Unterschied der verschiedensten Fleischextracte abgiebt, und welches, wie Liebig zeigte, durch Mischungen verschiedener Fleischextracte beliebig abgeändert werden kann.

Dampft man das Filtrat, nachdem es zuvor mit Barytwasser versetzt, um die phosphorsauren Salze zu entfernen, auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich mit jedem Grade weiterer Concentration Flocken organischer Materien ab, welche trotz der gröfsten Vorsicht nach Beendigung der Operation eine gelbliche bis bräunliche Farbe annehmen. Diesen Umstand schreibt Liebig bekanntlich den Veränderungen zu, welche die in Lösung befindliche organische Materie beim Abdampfen durch die höhere Temperatur einerseits, wie auch andererseits durch die vorhandene freie Säure erleidet, Einflüsse, welche theilweise durch das vorherige Versetzen der schwach sauren Flüssigkeit mit Barytwasser bis zu einem gewissen Grade zwar vermieden, aber nie vollständig beseitigt werden können. Die eingedampften Massen wurden im Wasserbade mit Alkohol ausgezogen, worin sie sich zum gröfsten Theile lösten. Unterläfst man es, den wässerigen Auszug vor dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit Barytwasser zu versetzen, so bleiben in dem in Alkohol unlöslichen Theile die phosphorsauren Salze gröfstentheils ungelöst zurück, welche dann nach wenigen Tagen in sehr schönen, mehrere Linien langen Prismen herauskrystallisiren. Das alkoholische Filtrat enthält alle übrigen krystallisirbaren Bestandtheile, mit etwas amorpher organischer Materie vermengt. Aus dieser zur Syrupconsistenz abgedampften Lösung scheiden sich nach wenigen Tagen die deutlichsten, dem monoklinometrischen

Systeme angehörigen Krystalle aus, welche sowohl ihrem äufsern Habitus, wie auch den chemischen Eigenschaften nach über ihre Natur keine Zweifel zuliefsen, und sich als das in allen Fleischsorten vorhandene Kreatin zu erkennen gaben. Wurden einige Tropfen von der Mutterlauge mit einer concentrirten Chlorzinklösung auf einem Uhrglase mit dem Glasstabe gerieben, so schieden sich alsbald eine Menge weifser krystallinischer Massen ab, welche die gesuchte Doppelverbindung von Chlorzink-Kreatinin darstellte.

Nebenbei fanden sich noch kubische Krystalle von KaCl und NaCl, wie auch Gruppen ganz feiner Nadeln, welche ich wegen ihrer aufserordentlichen Feinheit und geringen Quantität für inosinsaures Alkali halten möchte.

Ein Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu der Mutterlauge, aus der sich obige Krystallformen abgesetzt hatten, zeigte noch unter dem Mikroscope, wie Prof. Moleschott ganz richtig bemerkte, lange Prismen und rhombische Tafeln, die allerdings einige schwache Aehnlichkeiten mit den von Simon im zweiten Theile seiner medicinischen Chemie abgebildeten Harnstoffkrystallen zeigten, die aber wesentlich verschieden sind von jenen Krystallformen, welche durch dieselbe Säure aus harnstoffhaltigen Lösungen hervorgebracht werden.

Bereits den ersten Forschern auf diesem Gebiete, Berzelius und Chevreul, fielen die aufserordentlichen Mengen anorganischer Salze auf, welchen sie in der Fleischflüssigkeit begegneten, die aber erst durch die Arbeiten Liebig's näher beschrieben und in ihren quantitativen Verhältnissen bestimmt wurden. Es ergab sich aus diesen Untersuchungen die nicht unbedeutende Menge von 40 pC. Alkali, die theils an Phosphorsäure (30 pC.), theils an Milchsäure und Inosinsäure gebunden erschienen. Dieser Umstand wurde von Professor Moleschott nicht in dem Grade gewürdigt, wie es seine

Wichtigkeit in vorliegendem Falle erheischte; und wodurch von Anbeginn die ersten Versuche eine falsche Deutung erfahren mufsten.

Moleschott versetzte die weingeistige Lösung des Froschfleischextractes mit Chlorcalcium und Ammoniak, wodurch sogleich ein Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wird sich überall da zeigen, wo phosphorsaure Salze sich vorfinden, — wie ja im Allgemeinen die quantitative Nachweisung der PO_5 in dieser Weise angestellt wird. Dieser Niederschlag löst sich vollständig wieder in Essigsäure auf, was nicht geschehen könnte, wenn er, wie Moleschott annimmt, von Oxalsäure herrührte.

Was weiter den Nachweis von Oxalsäure in der weingeistigen Lösung vermittelst SO_3 anlangt, so konnte ich mich ebensowenig mit den Resultaten von Prof. Moleschott vereinigen. Begegnen sich Schwefelsäure und Weingeist in höherer Temperatur, so erzeugt sich ein lebhaftes Perlen in dieser Mischung, eine Gasentwicklung, welche die Bildung jener organischen Körper anzeigt, deren Entstehungsweise und Zusammensetzung schon längst zu den bekannten Thatsachen der organischen Chemie gehören. Ja diese Gasentwicklung mufste noch um so mehr hervortreten, da in der Lösung eine Menge organischer Stoffe vorhanden waren, welche unter diesen Verhältnissen mit Gasentwicklung zersetzt werden müssen.

Ich stellte diesen Versuch in einem kleinen Glaskölbchen an, mit dem ein Cylinder, mit Kalkwasser angefüllt, verbunden war. Das Zerfallen der Oxalsäure durch SO_3 in der Wärme in CO und CO_2 hätte in dem Kalkwasser entschieden einen Niederschlag von CaO, CO_2 bewirken müssen, wovon aber im entferntesten nichts zu beobachten war. Ein an die Oeffnung des Kölbchens gehaltener Papierstreif brannte ganz ruhig weiter.

Die Reaction mit Goldchlorid endlich kann aus den eben angegebenen Gründen nichts weniger als entscheidend seyn. Sie ist nur da anzuwenden, wo Oxalsäure rein und frei von allen fremden Beimengungen ist, welche irgend nur im Entferntesten eine gleiche Wirkung hervorbringen könnten. Wie viele organische Körper reduciren nicht Goldchlorid! Ferner möchte ich den Umstand nicht unberücksichtigt lassen, dafs auch die Milchsäure, welche, wie wir unten sehen werden, einen Bestandtheil des Fsoschfleisches ausmacht, gleich andern organischen Säuren reducirend auf die Oxyde der edeln Metalle einwirken kann. Bringt man nämlich Goldchloridlösung mit Milchsäure zusammen, und fügt, um die heftige Acidität des Gemisches etwas abzustumpfen, einige Tropfen Alkali hinzu und erwärmt, so fällt nach wenigen Augenblicken ein schwarzes Pulver von reducirtem Goldchlorid nieder. Grund genug, dafs in obigem Falle, wo alle diese Bedingungen gegeben, eine solche Reaction sich einstellte. Erwärmt man Milchsäure mit SO_3, so zerfällt sie fast ganz in CO, welches als Gas entweicht und einen zurückbleibenden huminartigen Körper.

Die Krystalle, welche sich in der alkoholischen Lösung unsers Fleischextractes absetzten, haben wir schon oben als Kreatin bezeichnet. Sie wurden sorgfältig mit kaltem Alkohol ausgewaschen, in Wasser nochmals aufgelöst, mit einer kleinen Quantität Thierkohle versetzt, und im Wasserbade digerirt. Beim Verdunsten des Filtrates schieden sich helle durchsichtige monoklinometrische Prismen aus, welche alle Charactere des beschriebenen Kreatins an sich trugen. Zu einer Verbrennung reichte das Material nicht aus. Beim Zusammenbringen der Mutterlauge dieser letztern Krystallisation mit Chlorzinklösung schieden sich viel zahlreichere Krystalle der Doppelverbindung Chlorzink-Kreatinin ab, als im oben erwähnten Falle, und welche mit unbewaffnetem Auge als hirsekorngrofse Wärzchen, unter dem Mikroscope aber als Gruppen

feiner Krystallnadeln zu erkennen waren. Da die erste Krystallisation ziemlich lange sich selbst überlassen war, so scheint zugleich mit dem Kreatin auch das Kreatinin sich abgesetzt zu haben, was sich nun in der zweiten Lösung der Krystalle viel reichlicher vorfand; eine Erscheinung, welcher auch Gregory *) bei der Darstellung desselben Körpers aus dem Fleische von Gadus Morrhua, Raja batis etc. begegnet war. Von Kleesäurekrystallen kann demnach schon aus oben angeführten Gründen keine Rede mehr seyn, ebensowenig von hexagonalen Tafeln kleesauren Harnstoffs. Es ist auch eine allgemein anerkannte und von dem französischen Forscher Beudant zuerst beobachtete Thatsache, dafs die Verbindungen der Alkalimetalle mit Chlor, besonders das NaCl, aus harnstoffhaltigen Flüssigkeiten in Octaëderformen auskrystallisiren, von welchen Krystallen aber im Entferntesten nichts zu beobachten war.

Die ganz feinen Krystallnadeln, welche sich noch in dem alkoholischen Syrupe unter dem Mikroscope erkennen liefsen, und deren Anzahl gegen die übrigen Krystallformen aufserordentlich klein war, möchte ich am ehesten für inosinsaures Alkali ansehen, ohne dafür einen weiteren Beweis als den der Wahrscheinlichkeit anführen zu können, da zu einer genaueren Untersuchung das vorhandene Material verschwindend klein war.

Die durch Zusatz von NO_5 zu der eingedickten alkoholischen Lösung entstandenen Krystalle waren — salpetersaures Alkali, welches sich aus der concentrirten Masse sogleich krystallinisch niederschlug.

Wurden diese Krystalle auf dem Platinblech erhitzt, so schmolzen sie und verpufften, zurückblieb eine weifse Masse, welche sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr veränderte,

---

*) Diese Annalen, LXIV, 106.

geröthetes Lackmuspapier bläute und beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure aufbrauste. Die Vermuthung, dafs hier ein kohlensaures Alkali vorhanden sey, hatte ihre volle Berechtigung und sollte auch durch das weitere Experiment zur untrüglichen Wahrheit erhoben werden.

Ein Tropfen der wässerigen Lösung dieses Rückstandes wurde mit Platinchlorid versetzt und auf dem Objectglas der Selbstverdunstung überlassen. Unter dem Mikroscope liefsen sich an dem krystallinischen Rückstande die schönsten Octaëder von Platinchloridkalium unterscheiden, während Weinsteinsäure in einer zweiten Probe nach einiger Zeit einen deutlichen krystallinischen Niederschlag von unlöslichem saurem weinsteinsaurem Kali anzeigte.

Der Nachweis, dafs die in kubischen Krystallen sich abgeschiedenen Massen neben KaCl auch NaCl enthielten, wurde auf die Weise geliefert, dafs ein Tropfen des geglühten und mit Wasser ausgezogenen Rückstandes auf dem Objectglas mit antimonsaurem Kali versetzt, nach dem Verdunsten die sehr characteristischen Formen sphärischer Octaëder antimonsauren Natrons anzeigte, während auf dem nämlichen Wege Kieselflufssäure die Bildung hexagonaler Prismen und Tafeln kieselflufssauren Natrons zu erkennen gab.

Von jenen so bezeichnenden Formen des reinen, wie auch salpetersauren Harnstoffs, wie solche früher Simon und in neuester Zeit Schmidt *) auf das genaueste krystallometrisch untersucht und beschrieben, konnte ich in dem mir zu Gebote stehenden Materiale Nichts auffinden.

Die wechselnden Formen des salpetersauren Kalis zeigen sich recht schön und ganz in derselben Weise wie oben, wenn man mäfsig concentrirtes Aetzkali unter dem Mikroscope mit

---

*) Schmidt, C., Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete des thierischen Organismus. Mitau u. Leipz. 1846.

concentrirter Salpetersäure zusammenbringt. Es treten sowohl die nebeneinander gelagerten Prismen, wie auch stumpfe, tafelförmige Rhomboëder auf, welche sich aber bei einem Vergleiche mit salpetersauren Harnstoffkrystallen, deren äufserer Winkel immer 82° zeigt, wesentlich unterscheiden.

Auch Schmidt *) machte schon auf eine Verwechslung dieser beiden salpetersauren Salze mit organischer und unorganischer Basis aufmerksam, und beschreibt zugleich die Hauptmomente ihrer Unterscheidung.

Kopp **) geht in seiner Krystallographie ebenfalls sehr ausführlich auf die verschiedenen Formen des Salpeters ein, und giebt in seinem krystallographischen Atlas ***) mehrere übersichtliche Abbildungen davon (Tab. XIII).

Der in Alkohol unlösliche und sich eigenthümlich pflasterartig anfühlende Theil des Froschfleischextractes setzt, wie wir oben gezeigt haben, nach wenigen Tagen mehrere Linien lange Prismen von phosphorsauren Salzen und besonders phosphorsaurem Kali ab. Wurde die Lösung eines solchen gereinigten Krystalls mit Silbersolution versetzt, so zeigte sich ein gelber Niederschlag und die Flüssigkeit reagirte schwach sauer. Nach dem Glühen des Krystalles auf dem Platinblech bewirkte dessen wässerige Lösung einen weifsen Niederschlag in Silbersolution, während die Flüssigkeit neutral war. Es waren demnach phosphorsaure Salze mit 2 Atomen fixer Basis, welche beim Glühen in pyrophosphorsaure Salze verwandelt wurden †). Platinchlorid wies auch hier die Anwesenheit des Alkalis nach.

---

*) l. c.

**) Kopp, Einleitung in die Krystallographie. Braunschweig 1849.

***) Atlas zur Einleitung in die Krystallographie von Hermann Kopp. Braunschweig 1849.

†) Liebig l. c. 77.

Der Nachweis der Milchsäure endlich geschah nach der eben so einfachen, als zuverlässigen Methode von Liebig. Der Syrup, aus welchem sich Kreatin und Kreatinin etc. abgesetzt, wurde in Alkohol aufgenommen und mit SO_3 versetzt. Zu der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fügte man so lange Aether, als noch ein Niederschlag entstand, wodurch alle fremden Salze entfernt werden und eine fast reine Auflösung von Milchsäure in Aether erhalten wird.

Nach Abdestilliren des Aethers wurde der saure Rückstand mit Kalkmilch digerirt und das Filtrat der Selbstverdunstung überlassen. Hierbei schieden sich dem bloſsen Auge sichtbare weiſse Körner milchsauren Kalkes ab und unter dem Mikroscope Haufwerke feiner pinselförmiger Nadelbüschel, deren einzelne Krystallindividuen in fast regelmäſsig sich durchkreuzenden Formen übereinander gelagert waren, und durch ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol als das gewünschte Product sich erkennen lieſsen. Diese Krystallisationen stimmten mit den Zeichnungen des milchsauren Kalkes von Gorup-Besanez *) in einer Weise überein, daſs über ihre wahre Natur keine Zweifel mehr sich erheben konnten. Zu einer Elementaranalyse reichte auch hier das vorhandene Material nicht aus.

Als Hauptmomente vorliegender Untersuchung dürfte ich vielleicht folgende besonders bezeichnen:

1) Im Froschfleischextracte finden sich weder Harnstoff, noch Oxalsäure.

2) Die von Prof. Moleschott dafür gehaltenen Krystallformen ergeben sich als Kreatin, Kreatinin und salpetersaures Kali.

3) Im Froschfleischextracte finden sich dieselben anorganischen wie organischen Qualitäten, welche in den bisher untersuchten Fleischsorten nachgewiesen wurden.

---

*) Gorup-Besanez zoochemische Analyse. Nürnberg 1850.

Ueber das Kümmelöl;

von *C. Völckel.*

Nach früheren Untersuchungen von Schweizer (Journal für practische Chemie XXIV, 257) und von mir (diese Annalen XXXV, 308) ist das Kümmelöl ein Gemische von einem sauerstofffreien und einem sauerstoffhaltigen Oele. Das sauerstofffreie Oel, das Carven, hat nach Schweizer dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl. Das Carven wird nach Schweizer durch Destillation des rohen Kümmelöls mit gepulvertem Aetzkali oder geschmolzenem Phosphorsäurehydrat erhalten. Das sauerstoffhaltige Oel, das Carvol, wird hierdurch in Carvacrol umgeändert.

Bei einer früheren Untersuchung war es mir, da ich nur mit einer kleinen Menge Kümmelöl arbeitete, nicht möglich, das Carvol rein zu erhalten. Deſshalb versuchte ich nun dasselbe aus einer gröſseren Menge Kümmelöl abzuscheiden. Das Kümmelöl, wie dasselbe durch Destillation des Kümmelsamens mit Wasser erhalten wird, färbt sich bei dem Aufbewahren. Es rührt diese Färbung hauptsächlich von der Gegenwart einer kleinen Menge einer flüchtigen Substanz her, die auch durch Alkalien leicht verändert wird. Um das Kümmelöl davon zu befreien, wurde dasselbe mit der Hälfte des Volumens einer alkoholischen Lösung von Aetzkali vermischt. Es zeigte sich hierbei sogleich eine stärkere Färbung. Nach längerer Einwirkung, die zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt wurde, wurde das Kümmelöl durch Wasser abgeschieden und mit Wasser abdestillirt. Als Rückstand blieb eine weiche, harzartige, gefärbte Substanz, von der nur eine kleine Menge in dem Aetzkali gelöst war.

Das auf diese Art gereinigte Kümmelöl ist vollkommen farblos. Es hat einen viel angenehmeren, feineren Geruch,

als das rohe. Dasselbe wurde durch Waschen mit Wasser von dem Alkohol gereinigt, über Chlorcalcium entwässert, und für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Das Oel beginnt bei 175° C. zu kochen; der Siedepunkt steigt zuerst langsam, und es destillirt der gröfsere Theil des Oels bis 200° C. über. Von da steigt das Thermometer ziemlich rasch auf 225° C. der kleinere Theil des Oels geht nun zwischen 225 und 232° C. über. In der Retorte bleibt bei dieser Temperatur eine kleine Menge Oel, das stark gefärbt und dickflüssig ist.

Da die Siedepunkte des sauerstofffreien und des sauerstoffhaltigen Oels (175° C. und 225° C.) ziemlich weit von einander liegen, so wurde versucht, diese beiden Oele durch blofse Destillation zu trennen. Es gelingt diefs auch auf folgende Weise:

Es wird zuerst das mittlere Destillat (200 bis 225° C. Siedepunkt) umdestillirt, wobei ein Theil des Oels schon unter 200° C. übergeht, ein anderer Theil zwischen 200 und 225° C. und eine kleine Menge von 225 bis 230° C. Durch wiederholte Destillationen läfst sich auf diese Art das mittlere Destillat mehr und mehr zerlegen. Verfährt man auf gleiche Weise mit dem ersten Destillat (175 bis 200° C. Siedepunkt), so gelingt es durch viele Destillationen, das Kümmelöl in zwei Hauptportionen zu trennen. Der gröfsere Theil des Kümmelöls destillirt alsdann vollständig von 175 bis 178° C. über, der kleinere Theil von 225 bis 230° C. Aufserdem wird noch eine kleine Menge Oel erhalten, dessen Siedepunkt zwischen diesen liegt, das aber der geringen Menge wegen sich nicht weiter mehr durch Destillation zerlegen läfst.

Das von 175 bis 178° C. überdestillirende Oel hat einen dem Kümmelöl ähnlichen, aber viel angenehmeren feineren Geruch. Das specifische Gewicht ist = 0,861 bei 15° C.

Im Uebrigen besitzt es die Eigenschaften, die dem Carven nach Schweizer zukommen, und, wie folgende Analyse ergiebt, dieselbe Zusammensetzung, die Schweizer für das Carven gefunden hat.

0,201 Grm. Oel gaben 0,650 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden
5 Aeq.	Kohlenstoff	375	88,24	88,08
4 „	Wasserstoff	50	11,76	11,87
		425	100,00.	

Das von 225 bis 230° C. überdestillirende Oel, das Carvol, besitzt einen dem vorigen ähnlichen Geruch. Das Carvol wird bei jeder Destillation in kleiner Menge verändert; es bleibt stets eine geringe Menge stark gefärbtes dickflüssiges Oel als Rückstand. Diese Veränderung des Carvols durch die Wärme ist die Ursache des steigenden Siedepunkts. Es zeigt sich diese Erscheinung bei sehr vielen flüchtigen sauerstoffhaltigen Oelen, deren Siedepunkt sehr hoch liegt, wie bereits an einem anderen Orte erwähnt wurde.

In Folge dieser Veränderung durch die Wärme ist das Carvol schwer vollständig zu verbrennen. Wenn man dasselbe bei den Analysen in einer kleinen, zu einer Spitze ausgezogenen, Kugel verbrennt, so bleibt stets ein Rückstand von Kohle in der Kugel. Es ist diefs der Grund, warum bei einer früheren Analyse des bei 228° C. übergehenden Antheils des Kümmelöls etwas weniger Kohlenstoff gefunden wurde, als in den folgenden Analysen. Das Carvol wurde hierzu in zwei Portionen aufgefangen, und das für die Analyse bestimmte in einer kleinen Glasröhre abgewogen, die sich in der Verbrennungsröhre ganz mit Kupferoxyd anfüllte.

I. 0,229 Grm. Carvol (Siedepunkt 225 bis 228° C.) gaben 0,672 Grm. Kohlensäure und 0,195 Grm. Wasser.

II. 0,201 Grm. derselben Substanz gaben 0,591 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser.

III. 0,207 Grm. Carvol (Siedepunkt 228 bis 230° C.) gaben 0,609 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
30 Aeq.	Kohlenstoff	2250	80,00	80,04	80,17	80,22
21 „	Wasserstoff	262,5	9,33	9,45	9,54	9,38
3 „	Sauerstoff	300	10,67	10,51	10,29	10,40
		2812,5	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vergleicht man diese Formel des Carvols mit der des Carvens : C_5H_4 oder $C_{30}H_{24}$, so ergiebt sich eine nahe Beziehung des Carvols zu dem Carven : 3 Aeq. Wasserstoff in dem Carven sind durch 3 Aeq. Sauerstoff in dem Carvol ersetzt.

Man kann hieraus schliefsen, dafs das Carvol aus dem Carven entstanden sey durch Oxydation und Substitution von 3 Aeq. Wasserstoff. Vielleicht aber hat sich umgekehrt das Carven aus dem Carvol gebildet, dadurch, dafs in den Pflanzenzellen der Sauerstoff des Carvols nach und nach durch Wasserstoff vertreten wurde.

Das Kümmelöl, aus Kümmelsamen von verschiedenen Jahrgängen gewonnen, enthält diese beiden Oele in ungleicher Menge.

Das spec. Gewicht des Carvols ist gröfser als das des Carvens, nämlich = 0,953 bei 15° C. Das Carvol wird von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure sehr heftig angegriffen, und verharzt.

Das Carvol geht nach S c h w e i z e r durch wiederholte Destillation mit geschmolzener Phosphorsäure oder gepulvertem Aetzkali in Carvacrol über. Das Carvacrol entsteht ferner durch Einwirkung von Jod auf Kümmelöl und Campher. Das

Carvacrol ist dickflüssig, besitzt einen dem Kreosot ähnlichen Geruch, löst sich wie dieses in Kalilauge, unterscheidet sich aber von dem Kreosot, dafs es specifisch leichter als Wasser ist. Nach Schweizer besteht das Carvacrol in 100 Theilen aus :

	I.	II.
Kohlenstoff	82,20	82,84
Wasserstoff	9,61	9,66
Sauerstoff	8,19	7,50
	100,00	100,00.

Schweizer berechnet hierauf die Formel : $C_{26}H_{18}O_2$. Diese Formel drückt aber keine Beziehung des Carvacrols weder zu dem Carvol noch dem Campher, aus denen es entsteht, aus. Die Formel : $C_{30}H_{20}O_2$ stimmt ziemlich mit der zweiten Analyse von Schweizer, und scheint mir richtiger, als die Formel : $C_{26}H_{18}O_2$. Nach der Formel : $C_{30}H_{20}O_2$ wäre das Carvacrol in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

Kohlenstoff	83,33
Wasserstoff	9,26
Sauerstoff	7,41
	100,00.

Die Bildung des Carvacrols : $C_{30}H_{20}O_2$ aus dem Carvol : $C_{30}H_{21}O_3$ erklärt sich alsdann sehr leicht : Durch Einwirkung von Phosphorsäure, Aetzkali und Jod auf das Carvol tritt 1 Aeq. Wasser aus. Nicht minder einfach läfst sich die Entstehung des Carvacrols aus dem Campher : $C_{10}H_8O$ durch Jod ableiten.

Es scheint, dafs das Carvol schon durch blofses Erhitzen bis zum Kochen in geringer Menge in Carvacrol übergeht. Die oben angeführten Analysen des Carvols ergeben nämlich einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff, der sich leicht erklären läfst, wenn man die Bildung einer kleinen Menge Carvacrol bei der Destillation des Carvols annimmt.

Ueber die Gewinnung des Lithions aus Triphyllin;
von *Hugo Müller.*

Der Triphyllin, welcher in Begleitung von Beryll, Turmalin, Columbit und Eisenapatit nesterweise in einem sehr grobkörnigen Ganggranit am Rabenstein bei Zwiesel im bayerischen Walde vorkommt, ist wegen seines grofsen Gehaltes an Lithion und seiner Auflöslichkeit in Säuren das zweckmäfsigste Material zur Darstellung dieses seltenen Alkalis. Ich wendete dazu das folgende Verfahren an, welches, wie ich denke, vor den bisher angewandten mancherlei Vorzüge darbietet.

Das gröblich zerstofsene Mineral wird unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure in concentrirter Salzsäure gelöst; die erhaltene Lösung, die alles Eisen als Oxyd enthalten mufs, wird von dem unlöslichen, gewöhnlich aus Feldspath, Beryll und Glimmer bestehenden Rückstand abgegossen, unter stetem Umrühren zur vollständigen Trockne abgedampft und so lange erhitzt, bis alle freie Säure verdampft ist. Die zurückbleibende, etwas hygroscopische Masse wird möglichst fein gepulvert, mit Wasser ausgekocht und die Lösung abfiltrirt. War die Operation gut ausgeführt und war alles Eisen in Oxyd verwandelt, so enthält nun diese Lösung keine Spur von Eisen, sondern nur die Chlorüre von Lithium, Mangan und Magnesium, denn in dem Mafse wie die Säure verdampft, welche das phosphorsaure Eisenoxyd gelöst enthielt, schlägt sich dieses in Form eines schweren weifsen Pulvers nieder. Da dieser Niederschlag sehr dicht ist, so läfst er sich sehr leicht abfiltriren und auswaschen. Um nun das Mangan und die Magnesia vom Lithion zu trennen, wird die Lösung mit frischbereitetem Kalkhydrat im Ueberschufs vermischt und unter Luftzutritt gekocht, bis sich das ausgeschiedene Manganoxydulhydrat höher oxydirt hat. Der braune Niederschlag enthält,

aufser dem Mangan und überschüssigen Kalkhydrat, auch die Magnesia *) und die allenfalls noch in Lösung gewesene Phosphorsäure. Alles Lithion bleibt in der Lösung; sie wird abfiltrirt und die aufgelöste Kalkerde durch ein Gemisch von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ausgefällt. Nach dem Filtriren wird sie abgedampft und das zurückbleibende Chlorlithium im Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Es enthält noch eine kleine Menge Chlornatrium beigemengt, welches aber hinreicht, die characteristische dunkelcarmoisinrothe Färbung, welche reines Lithion der Flamme ertheilt, in orangeroth umzuwandeln. Man kann dieses Chlornatrium nach der Methode von Rammelsberg entfernen, indem man die Masse mit einem Gemische von Alkohol und Aether macerirt, welches das Chlorlithium löst, das Chlornatrium aber ungelöst läfst. Will man indessen vollkommen reines Lithion erhalten, so ist es vorzuziehen, das rohe Chlorlithium in kohlensaures Salz zu verwandeln, und zwar dadurch, dafs man das Salz in der kleinsten erforderlichen Menge concentrirten kaustischen Ammoniaks auflöst und in diese möglichst kalt gehaltene Lösung Stückchen von kohlensaurem Ammoniak legt. In der Wärme und besonders in der Siedhitze würde sich das kohlensaure Lithion mit Chlorammonium wieder in Chlorlithium und kohlensaures Ammoniak umsetzen. Das in der Kälte gefällte kohlensaure Lithion wird auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen, wodurch das Chlornatrium entfernt wird.

---

*) Magnesia findet sich gewöhnlich nur in sehr geringer Menge in dem Triphyllin und scheint nicht dem Triphyllin selbst, sondern den ihn begleitenden Mineralien anzugehören.

Ueber eigenthümliche Metall-Reductionen auf nassem Wege.

Stellt man in eine concentrirte Zinnchlorürlösung einen blanken Stab von *Zinn* und läfst auf die Lösung vorsichtig Wasser fliefsen, so dafs beide Flüssigkeiten möglichst unvermischt bleiben, so beginnt sogleich an der Berührungsgrenze derselben die Reduction von metallischem Zinn, welches in sehr glänzenden Krystallen den Zinnstab umgiebt. Sie erreichen in kurzer Zeit Zolllänge und scheinen nicht zu dem regulären System zu gehören. Ihre Bildung geschieht so rasch, dafs sich die Erscheinung recht gut als Vorlesungsversuch zeigen läfst. Diese Beobachtung ist zuerst von Bucholz*) gemacht worden. Hr. Hiller hat auf meinen Vorschlag in gleicher Weise auch das Verhalten anderer Metalle untersucht.

Bei dem Zinn zeigte es sich zunächst, dafs zur Bildung gröfserer Krystalle die Lösung des Zinnchlorürs sauer seyn mufs. Die Krystalle bilden sich dann an der Berührungsgrenze beider Flüssigkeiten, während von dem in die Chlorürlösung tauchenden Zinn eine gewisse Menge aufgelöst wird, jedoch ohne Wasserstoffentwicklung. Stets wird mehr Zinn aufgelöst als reducirt. In zwei Versuchen verhielt sich die Menge des aufgelösten Zinns zu der des reducirten ungefähr wie 7 : 6. Ist dagegen die Lösung neutral, so bilden sich die Zinnkrystalle nicht an der Berührungsgrenze, sondern sie erscheinen auf dem in der Chlorürlösung stehenden Theil des Zinnstabes, aber nur in Gestalt kleiner Blättchen und in viel geringerer Menge.

Stellt man blankes *Kupfer* in eine concentrirte und neutrale Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und läfst auf

*) Gehlen's neues allgemeines Journal d. Chemie III, 324 u. 423.

diese eine Schicht Wasser fliefsen, so bedeckt sich nach einiger Zeit die ganze Oberfläche des Kupferstreifens mit sehr kleinen braunrothen Krystallen von Kupferoxydul. Läfst man das Ganze noch längere Zeit stehen, so beginnt die Reduction auch von metallischem Kupfer in kleinen, aber sehr scharfen und glänzenden Krystallen. An der Berührungsgrenze wird von dem Kupferstreifen viel aufgelöst. Aehnlich, jedoch lange nicht so wirksam, verhält sich eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. In einer Kupferchloridlösung dagegen bedeckt sich der Kupferstreifen mit kleinen farblosen Krystallen von Kupferchlorür, ohne Reduction von Metall.

Zink, in eine concentrirte Lösung von Zinkchlorür gestellt und eine Wasserschicht über letzteres gegossen, belegt sich, besonders am untersten Ende des Stabes, mit grauen Warzen von metallischem Zink. Auch hier wurde der Stab an der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten stark aufgelöst.

Cadmium verhält sich in salpetersaurer Oxydlösung ganz ähnlich; das reducirte Metall ist aber mehr pulverförmig und darum auch an der Luft viel leichter oxydirbar, wie das reducirte Zink.

Blei reducirt aus einer mit Wasser überlagerten Lösung von neutralem salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd Blei in kleinen glänzenden Krystallen, deren Vermehrung jedoch bald aufhört.

Wismuth reducirt Wismuth in glänzenden Krystallblättchen aus einer Lösung von Wismuthchlorür, auf die zuerst Salzsäure und hierauf Wasser geschichtet wurde.

Auf *Silber*, welches in einer mit Wasser überlagerten concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd steht, wird metallisches Silber in Gestalt feiner, aber oft ansehnlich
erästelungen oder Dendriten reducirt, die sonderbarer-
ts nur an einzelnen wenigen Punkten auf der Silber-
tstehen.

Gold, Platin, Eisen und Antimon zeigten dieses Verhalten nicht. Ein Zinnstab in einer Lösung von Titanchlorid war ohne Wirkung.

W.

Ueber die Aequivalentgewichte von Platin und Baryum;

nach *Andrews* *).

Andrews hat einige Versuche über das Aequivalentgewicht des Platins angestellt. Er trocknete Kaliumplatinchlorid bei 105° C. im luftleeren Raum, und zersetzte es durch Digeriren mit metallischem Zink und wenig Wasser, zuletzt unter Mitwirkung von Wärme. Nach der vollständigen Ausscheidung des Platins und der Bildung von Chlorzink wurde der Ueberschufs von Zink durch Zusatz von Essigsäure und später von Salpetersäure entfernt, das ausgeschiedene Platin auf einem kleinen Filter gesammelt, und in der chlorzinkhaltigen Flüssigkeit der Chlorgehalt nach Gay-Lussac's Methode bestimmt. Das Kaliumplatinchlorid enthielt, selbst bei einer 100° bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet, noch $\frac{55}{10{,}000}$ seines Gewichts an Wasser. In drei Versuchen wurden für das Aequivalentgewicht des Platins die Zahlen 98,93, 98,84 und 99,06, im Mittel 98,94 gefunden.

Für das Aequivalentgewicht des Baryums erhielt Andrews in zwei nahe übereinstimmenden Versuchen die Zahl 68,789. Näheres über die Art der Anstellung der Versuche ist nicht angegeben.

---

*) Chem. Gaz. 1852, 379.

Hinsichtlich der Frage, ob die Aequivalentgewichte der unzerlegbaren Körper, dem von Prout aufgestellten Gesetz entsprechend, einfache Multipla derselben Zahl seyen, theilt Andrews folgende Stelle aus einem Briefe von Liebig an ihn mit. „Prout's Gesetz kann für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff gültig seyn, ohne dafs defswegen die andern Körper sich ebenso zu verhalten brauchen, d. h. dafs ihr Aequivalentgewicht genau ein Multiplum nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seyn müsse. Das Gesetz ist gewifs nicht für alle einfachen Körper gültig, mag aber für gewisse Gruppen zutreffen, deren Glieder Aequivalentgewichte haben, die in einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen. Die Aequivalentgewichte von Silicium, Kobalt, Strontian, Zinn, Arsen und Blei verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 7 *). Wir sehen nicht die Nothwendigkeit dieser Verhältnisse ein, sondern nur ihre Möglichkeit. Wefshalb sollten nur Bruchzahlen vorkommen, und nicht auch ganze Zahlen? Ich betrachte diese Verhältnisse nur als thatsächlich gegeben; das Gesetz, welches diesen Zahlen zu Grunde liegt, ist uns unbekannt, ebenso unbekannt wie die absoluten Gewichte der Atome selbst.“

---

*) Vergl. Pettenkofer in den Anzeigen der bairischen Academie der Wissenschaften, 1850, Nr. 32 u. 33.

Ausgegeben den 5. Februar 1853.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXV. Bandes drittes Heft.

Ueber eine isländische quarzführende Abänderung des Trachyts;

von *Theodor Kjerulf* aus Christiania.

Unter den trachytischen Gesteinsbildungen Islands, welche nach Bunsen's Untersuchungen bei der gröfsten mineralogischen Verschiedenheit eine merkwürdige chemische Uebereinstimmung darbieten und in dessen Abhandlung (Poggendorff's Annalen Bd. XXIII) als „normaltrachytische" bezeichnet werden, characterisiren sich einige durch das Vorkommen von eingestreutem Quarz und Bergkrystall. Diese, so wie die sämmtlichen übrigen Trachyte Islands gehören Abich's „Trachytporphyren" an, mit denen sie ihrer chemischen Zusammensetzung nach und auch darin übereinstimmen, dafs sie meistens durch kleine glänzende eingestreute Feldspathtäfelchen ein porphyrartiges Ansehen haben. In den nachstehend untersuchten, diesen Bildungen angehörenden Gesteinen fehlen diese Aussonderungen von Feldspath, obwohl auch hier das Gestein durch Einstreuungen von Quarz ein porphyrartiges Ansehen darbietet. Man könnte es daher quarzführenden Trachyt-

porphyr nennen. Die Grundmasse erscheint zersetzt, fast zerreiblich, von schwach grünlicher bis gelbröthlicher Farbe. In ähnlichen Trachytabänderungen von derselben Grundmasse, die aber quarzfrei waren, liefsen sich kleine Eisenkiespunkte unterscheiden, die auf eine subterrane Fumarolenwirkung hinzudeuten scheinen. In den untersuchten Gebirgsarten selbst liefs sich Eisenkies unter der Loupe nicht mit Sicherheit nachweisen, obwohl die Varietät 2 Spuren von Schwefelsäure und eisenoxydhydratähnliche Punkte zeigte.

Das Material zu den nachstehenden Untersuchungen, welche nach den von Prof. Bunsen befolgten und von Dr. Streng (Beitrag zur Theorie der vulkanischen Gesteins-Bildung. Breslau 1852) mitgetheilten Methode ausgeführt wurden, ist von mir selbst während einer Reise durch Island im Sommer 1850 an Ort und Stelle gesammelt worden. In den Umgebungen des Baula, dieses für die trachytischen Verhältnisse Islands so lehrreichen Gebirges, habe ich trotz der sorgfältigsten Durchforschung nichts von den quarzführenden Gesteinen auffinden können. Ich habe sie nur, freilich unter wenig aufgeschlossenen Verhältnissen, bei Kalmanstunga im Westen von Island am Trollakirkja im Nordlande beobachtet. Bei Kalmanstunga, an dem der Hvitá zugewandten Gebirgsabhange, herrscht ein Wechsel zahlloser, bald dichter, bald erdiger, bald knotiger, bald brecccienartiger Trachytabänderungen vor. Zwischen den Fragmenten der letzteren findet man am Gehänge der gedachten Berglehne auch das porphyritische quarzführende Trachytgestein. Die anstehende Gebirgsart und deren Contactverhältnisse zeigten sich aber leider durch Schuttmassen verdeckt. So viel sich erkennen liefs, bildete das Ganze eine stock- oder gangförmige Masse, die sich über Tunga bis zu den Trachytklippen des Nordlingafljot fortziehen dürfte. Zu erwähnen ist noch, dafs das Trachytgebirge in der Nähe der angeführten Localität von einer basaltischen Kuppe durch-

brochen wird, die sich durch die schöne säulenförmig gegliederte Stellung des Gesteines schon von Weitem zu erkennen giebt. — Die zweite der Analyse unterworfene Varietät ist aus dem Nordlande, wo der Weg von Fagranes am Skagafjórdr durch das enge Vididalr gegen Grimstungur führt. Quer über dem südwärts sich erstreckenden Thale setzt vom Berge Trollakirkjà hinab ein quarzführender Trachytporphyrgang auf. Auch hier war der Contact mit der angrenzenden Gebirgsart, einem gewöhnlichen dunkeln augitischen und palagonitischen, in Bänken geschichteten Gestein, nirgends zu sehen, selbst die 6 bis 14 Fufs betragende Mächtigkeit des Gesteines kaum zu bestimmen. Ein glasiges Contactgestein, das nach meinen Beobachtungen, wie am Baula, so fast überall im Island, da auftritt, wo der Trachyt von einem Augit- oder Tuffgestein sich scheidet, war hier nicht zu sehen, konnte aber unter dem losen Schutte verborgen seyn, was durch eine sorgfältige Untersuchung zu ermitteln mir die Ungunst der Witterung nicht verstattete.

Das Gestein 1 hat eine grünliche Grundmasse; darin liegen kleine weifse kugelige Partien scharf abgesondert. Die Kugeln sind entweder ganz mit einer harten weifsen quarzigen Masse gefüllt, oder hohl mit einer Rinde, die inwendig mit zierlichen wasserklaren Quarzspitzen besetzt ist. Das Gestein 2 scheint noch mehr zersetzt, die Grundmasse schwach gelbröthlich und fast zerreiblich, die Quarzkrystalle in mehr unregelmäfsigen Höhlungen. Wenn man die zwei Varietäten zusammenhält, scheinen sie den fortschreitenden Phasen ein und desselben Zersetzungsprocesses zu entsprechen, indem die Kugeln mit der gröfsern Zerreiblichkeit des Gesteins verschwinden und Höhlungen Platz machen. Das röthliche Pulver von 2 wird bei kurzer Digestion mit concentrirter Salzsäure völlig entfärbt und schneeweifs.

Für diese zwei Varietäten gab die Analyse folgende Zusammensetzung, berechnet auf wasserfreie Substanz (das Gestein 1 gab 1,847, 2 gab 1,656 pC. Glühverlust):

	1.	2.
Kieselsäure	78,149	81,364
Thonerde	11,522	10,241
Eisenoxyd	1,655	1,931
Kalkerde	0,465	0,301
Talkerde	0,067 (Talkerde und Manganoxydul)	0,058
Manganoxydul		0,076
Kali	2,898	4,878
Natron	4,195	2,030
	98,951	100,879.

Oder — um mit der normaltrachytischen Zusammensetzung besser vergleichen zu können — auf 100 und Eisenoxydul berechnet:

	Normaltrachyt	1.	2.
Kieselsäure	76,67	79,11	80,81
Thonerde	14,23 (Thonerde und Eisenoxydul)	11,67	10,17
Eisenoxydul		1,51	1,73
Kalkerde	1,44	0,47	0,30
Magnesia	0,28	0,07	0,14
Kali	3,20	2,93	4,84
Natron	4,18	4,24	2,01
	100,00	100,00	100,00.

Es zeigt sich also fast die normaltrachytische Zusammensetzung; der Kieselsäuregehalt etwas höher, mehr in der am meisten zersetzten Varietät als in der andern.

Um eine controlirende Bestimmung zu haben, versuchte ich in 2 — wo es am leichtesten geschehen konnte — die procentische Menge der Quarzkrystalle zu ermitteln. Eine abgewogene Menge wurde sanft zerdrückt, die im Wasser leicht schwebenden Theilchen der Grundmasse abgeschlemmt, dann

getrocknet, der Rückstand geglüht, und die nun leicht zu unterscheidenden Quarzkrystalle von den anderen kleinen röthlichen Trachytbröckelchen und einigen weifsen quarzigen Stückchen mechanisch getrennt. Das Resultat gab 2,9 oder 3 pC. Ich kann bei dieser sehr sorgfältig ausgeführten Bestimmung einen Fehler von höchstens 1 pC. Verlust annehmen, so dafs der Quarz nicht mehr als 4 pC. betragen kann.

Es bietet sich zunächst die Frage dar, ob dieser Ueberschufs an Kieselerde durch Infiltration zugeführt, oder ob derselbe aus einer Fortführung der basischen Gesteinsbestandtheile hervorgegangen ist. Die Beantwortung dieser Frage ist geognostisch nicht unwichtig. Legt man die normaltrachytische Zusammensetzung zu Grunde — denn nach der örtlichen Beziehung der Porphyrvarietäten mit anderen trachytischen Gesteinen bei Kalmanstunga ist es höchst wahrscheinlich, dafs sich jene aus diesen gebildet haben —, so lassen sich, einerseits bei der Annahme einer Infiltration von Kieselsäure in eine ursprünglich normaltrachytische Masse, oder andererseits unter der Voraussetzung einer theilweise stattgefundenen Fortführung der Basen, Zusammensetzungen berechnen, die mit 2 fast identisch sind. So ergiebt sich, wenn man auf 5 Theile Normaltrachyt 1 Theil infiltrirte Kieselsäure annimmt, die Zusammensetzung 3; oder die Zusammensetzung 4, wenn sich auf 8 Theile noch unzersetzten Trachyts 2 Theile in der Art veränderten, dafs die darin enthaltenen Basen alle durch Fumarolenthätigkeit als schwefelsaure Salze fortgeführt, die dazugehörige Kieselerde dagegen zurückgelassen wurde:

	3.	4.	5.
Kieselsäure	80,56	80,76	80,22
Thonerde u. Eisenoxydul	11,86	11,98	12,27
Kalkerde	1,20	1,21	0,31
Magnesia	0,23	0,24	0,14
Alkalien	6,15	5,78	7,06
	100,00	100,00	100,00.

Es könnte daher scheinen, als ob diese Frage überhaupt keiner Lösung fähig sey. Demohngeachtet läfst sich durch die Beobachtung, dafs in 2 nur 3 bis 4 pC. *freie* Kieselsäure enthalten sind, die Alternative entscheiden. In der berechneten Zusammensetzung 3, wo nämlich auf 5 Theile Normaltrachyt 1 Theil Quarz auftritt, müfsten nicht 3 bis 4 pC. freie Kieselsäure vorhanden seyn, sondern nicht weniger als 16,66. Wo dagegen (in 4) 0,2 der ganzen Masse auf obige Weise zersetzt gedacht werden, bleiben gerade 3 pC. freie Kieselsäure übrig, die sehr wohl als Quarz und Bergkrystall auftreten konnten. Es müfste ferner, wenn 2 unter dem Einflusse eines Infiltrationsprocesses entstanden wäre, aus der Zusammensetzung 2 — nach Abzug der 3 pC. Quarz — in 100 die normaltrachytische Zusammensetzung resultiren. Eine solche Rechnung giebt aber nicht die normaltrachytische, sondern eine kieselreichere (5).

Hat nun wirklich eine Fortführung der Basen in 1 und 2 stattgefunden, so ist zu erwarten, dafs sich dieselbe nicht in gleicher Weise auf alle Bestandtheile erstreckt habe. Und in der That zeigt sich ein solches ungleiches Verhältnifs, wenn man die normaltrachytische Zusammensetzung wie die der Gesteinsvarietäten 1 und 2 ohne Rücksicht auf die Kieselerde für gleiche Mengen einer der Basen, z. B. der Thonerde, berechnet:

	Für Normaltrachyt	Für 1	Für 2
Thonerde u. Eisenoxydul	100	100	100
Kalkerde	10,11	3,56	2,51
Magnesia	1,81	0,53	1,18
Alkalien	52,88	54,40	57,56.

Aus diesen Gründen und der äufseren Erscheinung des Gesteines, die an eine Fumarolenwirkung erinnert, glaube ich schliefsen zu können, dafs der in diesem Trachyte so unerwartet auftretende Quarz nicht von infiltrirter Kieselerde, son-

dern von ausgeschiedener herrührt. Fast überall, wo auf Island Trachytgesteine auftreten, habe ich dazwischen dichte bis erdige Abänderungen, die dem Fumarolenthone ähnlich sind, oft mit Eisenkiespunkten beobachtet — so bei Baula, am Indridastadir bei Skorradalsvatn, am Illvidrishnukr in der Nähe vom Fundorte der Varietät 2 im Nordlande. Die Analyse des noch fortwährend durch Fumarolen zersetzten Trachyts von Langarfjall am Geisir zeigt eine ähnliche Fortführung der Basen, namentlich eine auffallende Verringerung der Alkalien. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs, während die bei der partiellen Zersetzung in 2 ausgeschiedene Kieselerde im Gestein zurückblieb, von den freigewordenen Basen die Alkalien und ungefähr die Hälfte der Thonerde als Alaun, die andere Hälfte der Thonerde sammt der ganzen Kalkerde und Magnesia als schwefelsaure Salze fortgeführt wurden.

Ueber einen neuen Aspirator;
von Dr. *Andrews* *).

(Hierzu Fig. I der Tafel.)

Bei diesem Aspirator wird der Luftstrom hervorgebracht, indem das Gefäfs *A* gehoben wird, welches unten offen ist und in Wasser eintaucht, das in dem äufseren Gefäfse *B* enthalten ist. Die Röhre *c* communicirt mit dem inneren und oberen Theile von *A*. Die Stricke *g g* sind an Gewichte befestigt, welche dem Gewicht von *A* das Gleichgewicht halten. Kurz, die Construction ist genau dieselbe, wie die der Gasometer zu Beleuchtungszwecken. Um *A* zu heben, ist dieser

*) Vom Verfasser mitgetheilt.

Theil des Apparats mittelst des Metallstabs *fh* an das eine Ende der Kette einer s. g. Schwarzwälder Wanduhr angehängt, deren Gewicht *k* hinlänglich schwer gemacht ist, um die Uhr in Gang zu erhalten und zugleich das Gefäfs *A* zu heben. Auf diese Art wird der Cylinder *A* vollkommen gleichförmig in die Höhe gehoben, und die Geschwindigkeit, mit welcher dieses geschieht, kann durch Verlängerung oder Verkürzung des Uhrpendels nach Belieben verändert werden. Wenn der Cylinder hoch genug gehoben ist, wird er durch die Hervorragung *f* angehalten, und die Uhr zugleich zum Stillstehen gebracht. Um eine neue Aspiration einzuleiten, wird das Gewicht *k* weggenommen, der Hahn *d* geschlossen und *e* geöffnet, und vermittelst eines gelinden Drucks auf das obere Ende von *A* oder durch Auflegen eines kleinen Gewichts auf dasselbe wird *A* niedergesenkt, bis es auf dem Boden von *B* aufsteht. *t* ist ein Thermometer, dessen Behälter sich in *A* befindet. Es läfst sich sehr leicht und genau durch Versuche bestimmen, welches Luftvolum bei dem Aufsteigen des Behälters *A* in denselben einströmt, und wenn der Apparat hinlänglich genau construirt ist, wird kein erheblicher Irrthum durch Ungleichheiten in dem Luftvolum entstehen, welches bei verschiedenen Versuchen in *A* einströmt. Kennt man die Temperatur von *A* und damit die Spannkraft des Wasserdampfs, und die Barometerhöhe, so läfst sich das Luftvolum leicht auf eine Normaltemperatur reduciren und ermitteln, wieviel Luft in den Apparat eingeströmt ist. Wird der Aspirator angewendet zur Bestimmung des Gehalts der Luft an Wasserdampf oder andern absorbirbaren Bestandtheilen, so mufs die mittlere Temperatur und der mittlere Druck der Luft während der Dauer des Versuchs bestimmt werden. Auf diese Daten hin ergiebt eine einfache Berechnung das genaue Gewicht oder Volum der Luft.

Es ist unnöthig, auf die vielen Anwendungen aufmerksam zu machen, welche ein Aspirator mit vollkommen gleichförmigem Luftstrom zuläfst. Für chemische Laboratorien wird derselbe ein sehr passendes Instrument abgeben, und für viele quantitative Versuche nützlich seyn. Hauptsächlich aber wird dieser Aspirator bei Untersuchungen über die Atmosphäre Anwendung finden, bei der Bestimmung des Gehalts der Luft an Sauerstoffgas, Kohlensäure, Wasserdampf und Ammoniak, und er wird, wenn ich mich nicht irre, eine nützliche Zugabe für den meteorologischen Apparat seyn. Für diese verschiedenen Zwecke können Veränderungen in der Gestalt und Gröfse des Aspirators nöthig seyn, und namentlich, wo grofse Volume Luft zu untersuchen sind, müssen die Dimensionen desselben bedeutend vergröfsert und ein kräftigeres Uhrwerk angewendet werden, als ich bis jetzt für nöthig fand.

Das Volum von *A* in dem von mir angewendeten Apparat betrug 21,623 Liter. Bei Anwendung eines Pendels von gewöhnlicher Länge waren 6 Stunden für das Emporheben desselben nöthig. Dasselbe liefst sich durch Verkürzung des Uhrpendels in 1½ Stunden erreichen. Im letztern Falle strömten 240 Cubikcentimeter Luft in der Minute durch den Apparat, und unter diesen Umständen stellte ich einige Versuche an über die austrocknende Kraft einiger Substanzen. Die Resultate waren in Kürze folgende.

Befand sich wohl ausgetrockneter schwefelsaurer Kalk in *T*, und mit Schwefelsäure benetzter Bimsstein in *T'*, so zeigte letzterer keine Gewichtszunahme, nachdem das erstemal der Aspirator sich mit Luft gefüllt hatte; aber bei dem folgenden Versuch (bei welchem dieselben Röhren *T* und *T'* angewendet wurden) zeigte sich eine Gewichtszunahme von 0,056 Grm.; und bei einem dritten Versuche, welcher 2 Stunden später begonnen wurde (damit der schwefelsaure Kalk in dieser Zeit

die aufgenommene Feuchtigkeit vollständig einsaugen könne), betrug diese Gewichtszunahme 0,034 Grm.

Als sich geschmolzenes Chlorcalcium in T und Schwefelsäure in T' befand, so betrug die Gewichtszunahme der letzteren Röhre in drei auf einander folgenden Versuchen 0,033; 0,040 und 0,040 Grm.

Wasserfreier schwefelsaurer Kalk scheint somit vor geschmolzenem Chlorcalcium den Vorzug zu verdienen, aber keine dieser Substanzen trocknet die Luft so vollständig aus, dafs sie bei solchen Versuchen angewendet werden könnte.

Als sich Schwefelsäure sowohl in T als in T' befand, zeigte das Gewicht der letzteren Röhre keine Veränderung, bis der Aspirator 16mal sein Volum an Luft durch die Röhren gesaugt hatte; aber nachher begann das Gewicht von T' rasch zuzunehmen.

Als gut sich getrocknetes, aber nicht geschmolzenes Chlorcalcium (wie es Liebig schon lange für organische Analysen empfohlen hat) in T und Schwefelsäure in T' befand, ergaben sich mehrere interessante Resultate. Zur Controle dafür, ob die Absorption in T' vollständig vor sich gehe, wurde noch eine dritte, Schwefelsäure enthaltende Röhre zwischen T' und den Aspirator eingeschaltet. Sechzigmal wurde das Volum des Aspirators an Luft durch dieses System von Röhren gesaugt, welche von Zeit zu Zeit behufs der Wägung aus einander genommen wurden. Die Gewichtszunahme der Röhre T betrug hernach nicht weniger als 12,252 Grm.; die der Röhre T' 0,141 Grm., und die der dritten, dem Aspirator zunächst angebrachten Röhre 0,021 Grm. Es ist von Wichtigkeit, zu beachten, dafs die Gewichtszunahme von T' vom Anfang bis zum Ende des Versuchs gleichförmig war, im Mittel für jede einmalige Erhebung des Aspirators zwischen dem ersten und fünfundzwanzigsten Male 0,0024 Grm. und zwischen dem fünfundzwanzigsten und dem sechzigsten Male 0,0023 Grm. Die

Gewichtszunahme der dritten Röhre ist ganz unerheblich, da sie nicht einmal $\frac{1}{300}$ von dem ganzen Gewicht des Wasserdampfs erreicht und wahrscheinlich von der Feuchtigkeit der Luft in dem Aspirator oder von einer andern zufälligen Ursache herrührt. Der Versuch wurde in diesem Falle fortgesetzt, bis der Luftstrom durch die Verflüssigung des in dem vordern Ende von *T* befindlichen Chlorcalciums unterbrochen wurde, aber die austrocknende Wirkung des in dem andern Schenkel enthaltenen Chlorcalciums dauerte ungeschwächt bis zu Ende fort. Es kann hiernach die ganze Feuchtigkeit aus 1296 Liter atmosphärischer Luft unter gewöhnlichen Umständen in England bei etwa 8° C. durch eine Chlorcalciumröhre von 90 Grm. Gewicht und eine Schwefelsäure enthaltende Hülfsröhre von etwa dem halben Gewicht absorbirt werden. Da diese Röhren zusammen auf die Wage gebracht werden können, so stört es nicht, sie beide anzuwenden. Weitere Versuche sind indeſs nothwendig um zu entscheiden, ob die kleine Gewichtszunahme in der Röhre mit Schwefelsäure wirklich auf der Absorption von Wasserdampf beruht, welcher durch die Chlorcalciumröhre hindurchging, oder ob sie nicht auf der Absorption eines Theils der Kohlensäure aus der Luft durch die Schwefelsäure beruht *). Sollte dieses letztere der Fall seyn, so müſste man Chlorcalcium an die Stelle von Schwefelsäure in die Röhre *T'* thun.

Eine geringe Abänderung des Apparats würde die Menge Feuchtigkeit in der Luft für kürzere Zeitintervalle geben, und es kann wohl kein Zweifel darüber seyn, daſs die Röhren anhaltend alle Feuchtigkeit selbst aus solcher Luft absorbiren würden, welche mit viel gröſserer Schnelligkeit, als in den vorhergehenden Versuchen, durch sie hindurchstreicht. Durch

*) Vergl. die Beobachtungen von W. B. und R. E. Rogers über diesen Gegenstand; Chemical Gazette, VII, 477.

Verlängerung der Uförmigen Röhren könnte man ohne Schwierigkeit Quantitäten von 0,5 bis 1 Grm. Wasser aus der Luft in der Zeit von Einer oder selbst einer halben Stunde sammeln; und so liefse sich der Gehalt an Wasserdampf bis auf $\frac{1}{500}$ der ganzen Menge genau bestimmen, während die jetzt im Allgemeinen üblichen Methoden ihn nur etwa auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ genau ergeben.

Ueber die Verbindungen einiger flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien;

von *Cäsar Bertagnini.*

(Schlufs der S. 196 abgebrochenen Abhandlung.)

Verbindungen des Anisylwasserstoffs.

Der Anisylwasserstoff (die anisylige Säure) bildet mit Leichtigkeit in Berührung mit zweifach-schwefligsauren Alkalien Verbindungen, welche denen der vorhergehenden flüchtigen Oele entsprechend sind.

Anisylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Es genügt, den Salicylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Natron tüchtig zu schütteln, um fast sogleich eine butterartige Masse zu erhalten, welche bei etwas längerem Schütteln deutlich krystallinisch wird. Die Verbindung krystallisirt nach dem Trocknen und Auflösen in siedendem Weingeist in zarten, weifsen, sehr glänzenden Blättchen. Es ist indefs fast unmöglich, dieselbe ganz rein zu erhalten, weil sie sich bei dem Umkrystallisiren aus Wasser sowohl als aus Weingeist theilweise zersetzt, und in dem letzteren Falle bleiben die Zersetzungsproducte dem schwefligsauren Alkali beigemischt.

Die zu den Analysen verwendete Substanz stammte von verschiedenen Darstellungen und war mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt worden; die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich mit denjenigen, welche sich nach der Formel $C_{16}H_9NaS_2O_{10} = NaO, S_2O_4, C_{16}H_8O_4 + aq.$ berechnen.

I. 0,4545 Substanz gaben 0,155 Wasser und 0,6595 Kohlensäure.

II. 0,525 Substanz gaben 0,1775 Wasser und 0,756 Kohlensäure.

III. 0,610 Substanz gaben 0,209 Wasser und 0,873 Kohlensäure.

0,440 Substanz gaben 0,443 schwefels. Baryt.

I. 0,440 „ „ 0,130 schwefels. Natron.

II. 0,3875 „ „ 0,1155 „ „

Auf 100 Theile berechnet :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	40,00	39,57	39,26	39,02
Wasserstoff	3,75	3,78	3,94	3,80
Schwefel	13,33	13,76	13,76	—
Natron	12,91	12,88	13,00	—
Sauerstoff	30,01	30,01	30,04	—
	100,00	100,00	100,00.	

Die krystallisirte Verbindung besitzt folgende Eigenschaften. Sie ist in kaltem Wasser löslich; bei geringem Erwärmen schon trübt sich die Lösung; bei dem Kochen sondern sich Tröpfchen von Anisylwasserstoff ab; Säuren und Alkalien scheiden mit Leichtigkeit aus der Verbindung sämmtlichen darin enthaltenen Anisylwasserstoff ab. Man kann die Verbindung aus Wasser krystallisiren, welches etwas schwefligsaures Natron enthält, weil dieses Salz jener Verbindung eine gröfsere Beständigkeit verleiht, so dafs man die Lösung erwärmen kann, und aufserdem sie in kaltem Wasser weniger löslich

macht. Sie ist in einer kalten und concentrirten Lösung dieses schwefligsauren Salzes fast unlöslich. Bei dem Erhitzen in einem Röhrchen giebt sie schweflige Säure und Tröpfchen von Anisylwasserstoff, welche an der Luft unter Umwandlung in Anissäure bald fest werden. Salpetersäure verwandelt die schweflige Säure der Verbindung in Schwefelsäure und macht den Anisylwasserstoff frei.

Jod und Brom wirken in ähnlicher Weise. Wirkt das Brom im Ueberschufs ein, so bilden sich in der Flüssigkeit sehr zarte weifse Nadeln, welche in siedendem Wasser schmelzen und mit schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung bilden können; sie sind wahrscheinlich Anisylbromür.

Ammoniakflüssigkeit löst bei der Einwirkung auf die krystallisirte Verbindung dieselbe sogleich auf, unter Bildung ölartiger Tropfen, welche nach einiger Zeit zu krystallinischen Warzen von den Eigenschaften des Anishydramids werden.

Die in Rede stehende Verbindung kann auch noch erhalten werden, indem man die schwere röthliche Flüssigkeit direct behandelt, welche bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf käufliches Anisöl entsteht. Die Lösung, welche man beim Digeriren dieser Flüssigkeit mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron in der Wärme erhält, erfüllt sich beim Erkalten mit zarten, zu kugeligen Massen gruppirten Nadeln, welche ein ganz anderes Ansehen haben, als die durch den Anisylwasserstoff gebildeten Krystalle. Läfst man indefs das Product aus Alkohol umkrystallisiren, so bilden sich glänzende Blättchen mit allen Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung.

Anisylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Kali. — Die Verbindung wird in entsprechender Weise, wie die vorhergehende, erhalten. Von der entstehenden krystallinischen Masse läfst man die Mutterlauge abtropfen, und krystallisirt

dann die erstere aus verdünntem Weingeist um. Diese Verbindung zerfällt leicht zu Anisylwasserstoff und schwefligsaurem Salz; sie löst sich leicht in reinem Wasser, weniger in solchem, welches ein schwefligsaures Salz enthält. Sie ist so unlöslich in einer kalten und gesättigten Lösung von schwefligsaurem Salz, dafs sie durch ein solches Salz aus ihrer wässerigen Lösung ausgefällt wird. Sie kann lange Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, ohne sich merklich zu verändern.

Anisylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Anisylwasserstoff bildet bei dem Schütteln mit schwefligsaurem Ammoniak sogleich unter Wärmeentwicklung ein krystallinisches Product, welches leichtlöslich in Wasser und, wie die vorhergehenden Verbindungen, in Lösungen von schwefligsauren Salzen schwerlöslich ist.

Verbindungen des Cinnamylwasserstoffs.

Die verschiedenen Arten Zimmtöl, welche im Handel vorkommen, geben in Berührung mit schwefligsauren Alkalien feste Producte, durch die Bildung krystallisirbarer Verbindungen des in ihnen enthaltenen Cinnamylwasserstoffs.

Diese Verbindungen bilden sich mit grofser Leichtigkeit, aber sie können nicht mit derselben Sicherheit, wie die im Vorhergehenden beschriebenen, im krystallisirten Zustand erhalten werden. Nur die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Kali kann leicht krystallisirt erhalten werden.

Cinnamylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Kali. — Bei dem Schütteln des Oels von Ceylon-Zimmt oder chinesischem Zimmt mit dem drei- bis vierfachen Volum einer Lösung von schwefligsaurem Kali von der oben angegebenen Concentration zeigt sich Wärmeentwicklung, und es bildet sich fast augenblicklich eine feste Masse, welche aus kleinen krystallinischen Schuppen besteht. Trennt man nach einigen

Augenblicken das so erhaltene Product von der Mutterlauge, und läfst es auf einem Trichter trocknen, so hat man eine gelbliche salzartige Masse, welche noch den Kohlenwasserstoff aufgesogen enthält, der neben dem Cinnamylwasserstoff im angewendeten Zimmtöl enthalten war. Von dieser Verunreinigung befreit man die Masse, indem man sie gepulvert mit Weingeist wascht; wenn der Weingeist nicht mehr gelb gefärbt abläuft und bei dem Verdampfen nicht mehr einen Rückstand läfst, besteht die zurückbleibende salzartige Masse aus der Verbindung des Cinnamylwasserstoffs. Nach dem Auflösen derselben in siedendem Weingeist erhält man beim Erkalten der Lösung die Verbindung in sehr schönen, zusammengewachsenen, silberglänzenden Schuppen.

Die Untersuchung dieser Verbindung und der andern, in welche Cinnamylwasserstoff eingeht, zeigte mir Erscheinungen, die mir ein besonderes Interesse zu haben scheinen, und defshalb denke ich bald auf diesen Gegenstand wieder zurückzukommen und dann die Zusammensetzung dieser Verbindungen mitzutheilen, welche die bis jetzt von mir angestellten Analysen noch nicht mit Sicherheit ergaben. Doch kann ich jetzt schon angeben, dafs das mit ceylon'schem Zimmtöl entstehende Product dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das mit chinesischem Zimmtöl sich bildende.

Die wie oben angegeben dargestellte Verbindung ist fast ganz geruchlos; sie erleidet an der Luft keine bemerkbare Veränderung. Sie löst sich in kaltem Wasser. Die Lösung zersetzt sich äufserst leicht bei Einwirkung der Wärme oder von Säuren unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung des Cinnamylwasserstoffs in farblosen Tröpfchen. Die Verbindung ist fast ganz unlöslich in concentrirten Lösungen von schwefligsauren Salzen. Sie löst sich leicht in warmem Weingeist, zersetzt sich aber theilweise, wenn man die Lösung einige Zeit hindurch kochen läfst; in kaltem

Weingeist ist sie wenig löslich, so dafs eine heifs bereitete weingeistige Lösung in der Kälte zu einer Masse gesteht. Sie löst sich nicht in Aether. Bei dem Erhitzen in einem Röhrchen entwickelt sie Wasser, schwefligsaures Gas und Cinnamylwasserstoff, welcher, wenn er in Berührung mit der Luft bleibt, zu Zimmtsäure wird. Brom und Jod lösen sich in der wässerigen Lösung der Verbindung, ohne sie zu färben, verwandeln die schweflige Säure in Schwefelsäure und scheiden den Cinnamylwasserstoff ab. Wirkt das Brom im Ueberschusse ein, so bildet sich eine feste Substanz, die in warmem Wasser schmilzt und einen schwachen aromatischen Geruch besitzt.

Wird die feste Verbindung in concentrirte Salpetersäure eingetragen, so wird auch in diesem Falle die schweflige Säure zu Schwefelsäure, und der Cinnamylwasserstoff wird sogleich zu einer krystallinischen Masse von salpetersaurem Cinnamylwasserstoff.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Verbindung von Cinnamylwasserstoff und zweifach-schwefligsaurem Kali aus jeder Art von Zimmtöl erhalten läfst, ihre Unveränderlichkeit und Unlöslichkeit in kaltem Weingeist sind Eigenschaften, welche ihre Anwendung zur Darstellung von reinem Cinnamylwasserstoff vortheilhaft erscheinen lassen. Man hat zu dem Ende nur das Zimmtöl in der Kälte mit schwefligsaurem Kali zu schütteln, das entstehende Product zu trocknen, es mit kaltem Weingeist von richtiger Verdünnung in einem Verdrängungsapparat zu waschen, es wiederum zu trocknen, und es endlich bei gelinder Wärme in verdünnter Schwefelsäure zu lösen. Es entwickelt sich viel schweflige Säure, und der Cinnamylwasserstoff kommt an die Oberfläche der Flüssigkeit in Form eines vollkommen farblosen Oels, das man leicht von anhängendem Wasser und schwefliger Säure befreien kann. Bei diesem Verfahren findet fast gar kein Verlust an Cin-

namylwasserstoff statt, und es hat noch den Vortheil, dafs man so die andern Substanzen unverändert erhalten kann, welche sich aufser dem Cinnamylwasserstoff in den verschiedenen Arten von Zimmtöl finden. Diese Substanzen sind in dem Weingeist gelöst, welcher zum Waschen der Verbindung diente, und bleiben bei dem Abdestilliren des Weingeists im Wasserbad mit etwas Wasser als Rückstand. Sie geben bei Einwirkung von schwefligsaurem Kali nicht mehr eine feste Verbindung, und bei Behandlung mit Salpetersäure lassen sie Nichts wahrnehmen, was auf die Anwesenheit von Cinnamylwasserstoff schliefsen lassen könnte. Um jedoch ganz sicher zu seyn, dafs aller Cinnamylwasserstoff von ihnen getrennt worden ist, digerirt man sie zweckmäfsig bei gelinder Wärme mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Kali.

Cinnamylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Mischt man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit Zimmtöl, so tritt Temperaturerhöhung ein, und es bildet sich sogleich eine faserig-krystallinische Masse, welche während einiger Zeit sich selbst überlassen wieder vollständig flüssig wird, indem sich allmälig an der Oberfläche der Salzlösung eine Oelschichte bildet, deren Quantität weit weniger beträgt als die des angewendeten Zimmtöls.

Diese ölige Flüssigkeit bildet mit schwefligsauren Alkalien nicht mehr feste Verbindungen, und wird auch nicht durch Salpetersäure in den festen Zustand übergeführt; sie besteht vielleicht aus dem im Zimmtöl enthaltenen flüchtigen Oel, welches so von dem Cinnamylwasserstoff abgeschieden worden ist, da es scheint, dafs der letztere aufgelöst bleibt und die von ihm mit schwefligsaurem Natron gebildete Verbindung sich nur sehr schwierig in dem festen Zustand erhalten läfst. Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man zusammen mit Krystallen von schwefelsaurem Natron auch undurchsichtige krystallinische Warzen, die sich an den Rändern

des Gefäfses bilden, und welche die fragliche Verbindung zu seyn scheinen. Sie sind löslich in siedendem Weingeist, und krystallisiren beim Erkalten der Lösung in langen, dünnen, kugelförmig gruppirten Nadeln.

Das Flüssigwerden der Verbindung, welche bei der Einwirkung des Zimmtöls auf schwefligsaures Natron zuerst entsteht, erfolgt in kürzerer oder längerer Zeit; die Umstände, welche hierauf Einflufs haben, konnte ich noch nicht ermitteln. Einige Male trat dieses Flüssigwerden schon nach wenigen Minuten, andere Male erst nach einigen Tagen ein.

Cinnamylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Schüttelt man Cassiaöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, so wird diese emulsionartig, es entwickelt sich Wärme, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheiden sich allmälig Oeltröpfchen aus, welche keinen Cinnamylwasserstoff mehr enthalten. Dieser bleibt in der Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich bei starker Concentration die Verbindung in glänzenden Blättchen abscheidet.

Reiner Cinnamylwasserstoff löst sich in grofser Menge in schwefligsaurem Ammoniak, und bildet damit eine Flüssigkeit von Oelconsistenz, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Verbindung, wie die andern mit Cinnamylwasserstoff gebildeten, zeigte mir bemerkenswerthe Erscheinungen, welche ich in Kurzem genauer untersuchen werde.

Verbindungen des Cumylwasserstoffs (Cuminols).

Wird Kümmelöl mit den Lösungen zweifach-schwefligsaurer Alkalien geschüttelt, so wird die Flüssigkeit sogleich milchig und später zu einer krystallinischen Masse von Butterconsistenz.

Cumylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Kali. — Wird Kümmelöl mit einer nicht sehr concentrirten Lösung von

zweifach-schwefligsaurem Kali gelinde erwärmt, so löst sich ein grofser Theil des Cumylwasserstoffs, indem er sich mit dem schwefligsauren Kali verbindet, und bei dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in glänzenden Blättchen ab. Indem man das ungelöst bleibende Cymol mehrmals demselben Verfahren unterwirft, gelangt man dahin, allen ihm noch beigemischten Cumylwasserstoff davon zu trennen und in die Verbindung mit schwefligsaurem Kali überzuführen.

Die so erhaltene Verbindung läfst sich in Wasser nicht ohne Zersetzung auflösen. Man braucht indefs dem Wasser nur etwas schwefligsaures Salz zuzusetzen, um die Zersetzung zu verhindern, und die Krystalle können alsdann selbst in der Wärme ohne Zersetzung gelöst werden. Bei Zusatz von zuviel schwefligsaurem Salz würde die Verbindung sich im festen Zustande abscheiden.

Erwärmt man die in Rede stehende Verbindung in einem Röhrchen, so entwickeln sich schwefligsaures Gas und Cumylwasserstoff, welcher an der Luft zu weifsen Kryställchen von Cuminsäure wird.

Cumylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Natron. — Schüttelt man das Kümmelöl mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, so bildet sich bald eine butterartige Masse, welche nach einigen Stunden noch gröfsere Consistenz zeigt und aus der Verbindung des Cumylwasserstoffs und aufgesogenem Cymol besteht. Trennt man das Product von der Mutterlauge und löst es in siedendem sehr verdünntem Weingeist, so erhält man beim Erkalten der Nadeln die Verbindung in zusammengewachsenen Nadeln krystallisirt. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kann man sie im reinen Zustande erhalten.

Die Resultate der Analysen führen für diese Verbindung zu der Formel $C_{20}H_{15}NaS_2O_{10}$, welche sich auch NaO, S_2O_4, $C_{20}H_{12}O_2 + 3$ aq. schreiben läfst.

I. 0,486 Substanz gaben 0,234 Wasser und 0,799 Kohlensäure.

II. 0,452 Substanz gaben 0,2175 Wasser und 0,739 Kohlensäure.

I. 0,406 Substanz gaben an der Luft erhitzt und dann mit Schwefelsäure geglüht 0,109 schwefelsaures Natron.

II. 0,348 Substanz gaben 0,0955 schwefelsaures Natron.

Auf 100 bezogen :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	44,44	44,87	44,55
Wasserstoff	5,55	5,33	5,33
Natron	11,48	11,71	11,97
Schwefel	11,85	—	—
Sauerstoff	26,68	—	—
	100,00.		

Diese Verbindung besteht aus weifsen und glänzenden krystallinischen Nadeln, welche fast gänzlich geruchlos sind. Sie löst sich in der Kälte und mehr noch in der Wärme in Wasser, welches etwas schwefligsaures Salz enthält; die Lösung zersetzt sich äufserst leicht durch die Einwirkung von Hitze, von Säuren oder Basen. Die Verbindung ist in der Kälte in gewöhnlichem Weingeist und concentrirten Lösungen von schwefligsauren Salzen unlöslich; auch in Aether ist sie unlöslich. Jod und Brom zersetzen ihre Lösung unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung des Cumylwasserstoffs, welcher bei Ueberschufs von Brom zu einer krystallisirbaren, leicht schmelzbaren Substanz wird, die sich mit schwefligsauren Salzen verbinden kann und wahrscheinlich Cumylbromür ist.

Die Verbindung kann während einiger Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, ohne eine bemerkenswerthe Veränderung zu erleiden, aber auf die Länge zersetzt sie sich etwas unter

Annahme einer gelblichen Farbe. Bei dem Erwärmen entwickelt sie schweflige Säure und Cumylwasserstoff, und läfst sie einen Rückstand von schwefligsaurem Salz, dem etwas Kohle beigemischt ist.

Diese Verbindung liefse sich wohl benutzen, um das Cymol von dem Cumylwasserstoff zu trennen, welche Trennung sich bei dem gewöhnlichen Verfahren, das Kümmelöl fractionirter Destillation zu unterwerfen, nicht ohne erheblichen Verlust an Cumylwasserstoff ausführen läfst.

Cumylwasserstoff und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Das Kümmelöl bildet bei dem Mischen und Schütteln mit schwefligsaurem Ammoniak fast augenblicklich eine krystallinische Masse, welche von der Mutterlauge getrennt und in siedendem Weingeist gelöst nach einiger Zeit schöne zusammengewachsene Nadeln abscheidet, die alle dieser Klasse von Verbindungen zukommenden Eigenschaften zeigen.

Diese Krystalle erhielten sich, in eine Glasröhre eingeschmolzen, während einiger Monate unverändert, nahmen aber dann eine gelbliche Färbung an, welche auf eine Veränderung derselben hindeutet, die von dem Einflusse der Luft und des Lichts unabhängig seyn mufs, da die zugeschmolzene Röhre im Dunkeln aufbewahrt worden war.

Verbindungen des Oenanthyl-Aldehyds (Oenanthols).

Das Destillationsproduct des Ricinusöls, welches bekanntlich Oenanthol oder Oenanthyl-Aldehyd enthält, löst sich, in der Kälte mit Lösungen zweifach-schwefligsaurer Alkalien geschüttelt, fast sogleich unter Wärmeentwicklung auf, und bildet dann bald feste Massen, welche mehr oder weniger deutlich krystallinisch sind. Die auf diese Art entstehenden Verbindungen lassen sich auch so hervorbringen, dafs man in das frisch in weingeistigem Kali, Natron oder Ammoniak gelöste Oenanthol schwefligsaures Gas einleitet. Sie haben

eine der der bisher besprochenen Verbindungen analoge Zusammensetzung. Die Natronverbindung zeichnet sich vor den andern durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie krystallisirt, und durch die Anwendbarkeit, welche sie hierdurch für die Reindarstellung und die Erkennung des Oenanthols abgiebt.

Oenanthyl-Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Natron. — Zur Darstellung dieser Verbindung schüttelt man in der Kälte das rohe Product von der Destillation des Ricinusöls mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, oder man löst in der Wärme dasselbe Product in der verdünnten Lösung des schwefligsauren Salzes. Im ersteren Falle erhält man sogleich eine krystallinische Masse; im letzteren Falle scheidet sich beim Erkalten eine wohl krystallisirte Substanz aus. Die auf die eine oder die andere Art dargestellte Verbindung läfst man auf einem Trichter trocknen, löst sie dann in siedendem Weingeist und filtrirt heifs; aus der weingeistigen Lösung scheiden sich bald schöne zusammengewachsene Blättchen aus, deren Menge nach und nach so zunimmt, dafs sie die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man prefst das so erhaltene Product in einem Tuche aus, um es von dem aufgesogenen Weingeist zu befreien, und wascht es mit kaltem Weingeist, so lange es noch den Geruch nach Acroleïn zeigt, welches das Oenanthol begleitet; dann läfst man es auf Fliefspapier trocknen. Um es gut krystallisirt zu erhalten, löst man es in vielem siedendem Weingeist oder in einer kleinen Menge warmen Wassers. Die Verbindung bildet dann zusammengewachsene Blättchen, welche sehr glänzend sind, wenn sie sich in weingeistiger Lösung bildeten, und welche grofse Aehnlichkeit mit den Krystallen des Butyramids haben, wenn sie aus Wasser krystallisirten.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung ist immer mit etwas schwefelsaurem Salz verunreinigt, und um sie voll-

kommen rein zu erhalten, mufs man sie nochmals aus Wasser umkrystallisiren. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,4885 Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,317 Wasser und 0,639 Kohlensäure.

II. 0,538 Substanz gaben 0,3465 Wasser und 0,708 Kohlensäure.

I. 0,434 Substanz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,131 schwefelsaures Natron.

II. 0,495 Substanz gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,150 schwefelsaures Natron.

0,413 Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Natron 0,4055 schwefelsauren Baryt.

Die analysirte Substanz hat hiernach die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NaS_2O_{10}$ oder $NaO, S_2O_4, C_{14}H_{14}O_2 + 3$ aq., wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	35,59	35,67	35,88
Wasserstoff	7,20	7,20	7,14
Schwefel	13,55	13,47	13,47
Natron	13,13	13,17	13,22
Sauerstoff	30,53	30,49	30,29
	100,00	100,00	100,00.

Die so zusammengesetzten Krystalle riechen schwach nach Oenanthol und fühlen sich fettig an; sie lösen sich leicht auch in kaltem Wasser und sehr leicht in warmem, ohne dafs dabei bemerkbare Zersetzung einträte. Sie lösen sich leicht in warmem Weingeist, aber fast gar nicht in kaltem, so dafs in den weingeistigen Mutterlaugen nur noch sehr wenig von dieser Verbindung enthalten ist. Mit Wasser geben sie eine Lösung, welche die Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxydsalze

reichlich fällt; die Niederschläge enthalten Oenanthol in chemischer Verbindung. Läfst man die wässerige Lösung sieden, so scheidet sich Oenanthol in Tröpfchen aus, welche Zersetzung durch Zusatz einer Säure oder eines Alkalis sehr beschleunigt wird. Ammoniak giebt mit der Lösung der Verbindung einen reichlichen käsigen Niederschlag, welcher bald verschwindet, während ölige Tröpfchen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Brom und Chlor zersetzen auch bei gewöhnlicher Temperatur die gelöste Verbindung, das Jod hingegen erst in der Wärme.

Die Verbindung des Oenanthyl-Aldehyds mit zweifach-schwefligsaurem Natron, welche sich in der Wärme leicht zersetzt, scheint in der Kälte sehr beständig zu seyn; ihre Lösung trübt sich in der That nicht, wenn man sie mit einer grofsen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, falls Erwärmung dabei vermieden wird; und ich habe auch beobachtet, dafs die Verbindung aus sauren Lösungen krystallisiren kann.

Die in Rede stehende Verbindung kann benutzt werden, um das Oenanthyl-Aldehyd von den es begleitenden Substanzen rein zu erhalten. Zu diesem Zwecke befreit man vortheilhaft zuerst das Destillationsproduct des Ricinusöls von den beigemischten sauren Körpern. Dies erreicht man leicht, indem man es mit einer Lösung von kohlensaurem Kali schüttelt, wobei die beiden Flüssigkeiten sich vereinigen und eine Lösung bilden, die bis beinahe zum Sieden erhitzt das Oenanthol an der Oberfläche ausscheidet, welches dann leicht abgenommen werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit behandelt man bei gelinder Wärme mit einer mäfsig concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron; das Oenanthol löst sich und es bleibt eine ölartige Flüssigkeit, die schwach nach fettem Oel riecht, ungelöst zurück. Bei dem Erkalten scheiden sich Krystalle der Verbindung ab, welche getrocknet und in der Wärme in mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetztem Wasser

gelöst das Oenanthol rein von andern organischen Substanzen geben.

Dieselbe Natronverbindung läfst sich vortheilhaft anwenden, um die Anwesenheit des Oenanthyl-Aldehyds (Oenanthols) zu erkennen, wenn es mit andern flüchtigen Substanzen gemengt ist, die seine Erkennung erschweren; nämlich durch die Leichtigkeit, mit welcher sich die Verbindung bildet und in der Lösung von schwefligsaurem Natron krystallisirt, wenn auch nur wenig Oenanthyl-Aldehyd zugegen ist.

Ich habe dieses Hülfsmittel benutzt, um zu sehen, ob bei der Destillation des Palmins sich Oenanthyl-Aldehyd bildet. Es ist bekannt, dafs das Palmin bei der Destillation einige flüchtige Oele bildet, aber über die Natur derselben ist meines Wissens nichts Genaueres bekannt geworden. Ich stellte das Palmin dar, indem ich salpetrige Säure auf Ricinusöl einwirken liefs, und destillirte die erhaltene feste Masse. Es entwickelten sich nun flüchtige Producte von etwas anderem Geruch, als dem der bei Destillation von Ricinusöl sich bildenden; bei dem Schütteln dieser Producte mit schwefligsaurem Natron erhielt ich eine butterartige Masse, in welcher glänzende Kryställchen erkennbar waren. Die erhaltene Masse wurde auf einem Trichter getrocknet und mit Weingeist gewaschen bis sie geruchlos war; nach dem Auflösen in wenig warmem Wasser krystallisirte eine Substanz von allen Eigenschaften der Verbindung des Oenanthyl-Aldehyds mit zweifach-schwefligsaurem Natron. Bei dem Kochen mit Wasser entwickelte sie den Geruch nach reinem Oenanthol. Dieses beweist also, dafs das Ricinusöl auch noch nach der Molecularumwandlung, die es in Palmin übergehen läfst, bei der Destillation Oenanthyl-Aldehyd bildet.

Oenanthyl-Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Kali. — Bei dem Schütteln des Oenanthyl-Aldehyds mit zweifach-schwefligsaurem Kali bildet sich ein Brei, welcher nach und

nach ein krystallinisches Ansehen annimmt, aber immer butterartige Consistenz behält. Bei dem Erwärmen der Flüssigkeit löst sich der Brei, und bildet sich dann sehr langsam wieder. Löst man das Product nach dem Trocknen in Weingeist, so erhält man es in kleinen Nadeln krystallisirt.

Oenanthyl-Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Diese Verbindung wurde von Tilley *) vor einigen Jahren entdeckt, als derselbe schweflige Säure auf Oenanthol einwirken liefs, das vorher mit Ammoniak gesättigt war. Man kann sie auch erhalten, indem man Oenanthyl-Aldehyd mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak schüttelt, und das Product in siedendem Weingeist löst. Bei dem Erkalten und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man eine Substanz, die alle von Tilley angegebenen Eigenschaften besitzt. Diese Verbindung unterscheidet sich von den im Vorhergehenden besprochenen dadurch, dafs sie ein weniger deutlich krystallinisches Ansehen hat und in Wasser wenig löslich ist.

Verbindungen des Caprinyl-Aldehyds.

Das Rautenöl kann, wie Gerhardt **) gezeigt hat, als das Caprinyl-Aldehyd (Aldehyd der Caprinsäure) betrachtet werden. Es bildet mit Leichtigkeit krystallisirte Verbindungen, wenn es mit alkalischen Basen und schwefliger Säure zusammentrifft, oder wenn man es mit zweifach-schwefligsauren Alkalien schüttelt.

Caprinyl-Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. — Schüttelt man Rautenöl mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, so bildet sich zuerst eine Art Emulsion, und dann scheidet sich eine butterartige Masse ab, welche allmälig ganz fest wird und nach dem Trocknen wachs-

---

*) Diese Annalen, LXVII, 113. D. R.

**) Diese Annalen, LXVII, 245. D. R.

artig aussieht. Löst man dieses Product in warmem Weingeist von gewöhnlicher Stärke, so erhält man bei dem Erkalten der Lösung schöne zusammengewachsene Schuppen von grofser Durchsichtigkeit und starkem Glanz.

Aus Mangel an Material konnte ich mit dieser Verbindung nur Eine Verbrennung und Eine Schwefelbestimmung ausführen. Ich erhielt folgende Resultate :

I. 0,309 Substanz gaben 0,271 Wasser und 0,500 Kohlensäure.

II. 0,333 Substanz gaben nach dem Auflösen in concentrirter Salpetersäure 0,277 schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{20}H_{27}NS_2O_{10}$ = NH_4O, S_2O_4, $C_{20}H_{20}O_2 + 3$ aq.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	43,95	44,12
Wasserstoff	9,81	9,71
Schwefel	11,72	11,41.

Dieselbe Verbindung erhält man leicht, indem man in eine weingeistige Lösung von Rautenöl zuerst Ammoniak und dann schweflige Säure einleitet; unmittelbar oder innerhalb einiger Stunden, je nach der Concentration der Lösung, scheiden sich durchsichtige Krystallblättchen aus.

Die in Rede stehenden Krystalle fühlen sich fettig an, riechen noch etwas nach Rautenöl, und sind löslicher in kaltem Weingeist, als die im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen. Sie lösen sich in kaltem Wasser, aber ohne die Gegenwart eines schwefligsauren Salzes zersetzen sie sich sehr leicht. Aus ihrer Lösung scheidet sich beim Erkalten alles darin enthaltene Oel aus. Brom löst sich darin reichlich, macht die schweflige Säure zu Schwefelsäure und scheidet das Oel aus, welches durch die Einwirkung von überschüssigem Brom zu einer Flüssigkeit wird, die schwerer als Wasser ist und eigenthümlich riecht. Concentrirte Salpetersäure wirkt auf die Verbindung ein,

indem sie Schwefelsäure bildet und das Caprinyl-Aldehyd in seine Oxydationsproducte verwandelt. Die Alkalien wirken unter Ammoniakentwicklung zersetzend ein.

Caprinyl-Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Natron.— Rautenöl wird in Berührung mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu einer butterartigen Masse, welche mit der Zeit krystallinisch wird. Das auf einem Trichter getrocknete Product zeigt sich als aus glänzenden Krystallschuppen bestehend, welche sich fettig anfühlen, nach Rautenöl schmecken und nach Obst riechen. Mit siedendem Weingeist giebt es eine Lösung, welche bei dem Erkalten zu einer gallertartigen Masse wird, die sich innerhalb 24 Stunden in zarte Krystallblättchen verwandelt. Diese Blättchen sind zu kugelförmigen Krystallmassen concentrisch geordnet. Die verdünnte Lösung der Verbindung krystallisirt, ohne erst den gallertartigen Zustand zu zeigen.

Caprinyl-Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Kali. — Schüttelt man das Rautenöl mit zweifach-schwefligsaurem Kali, so zeigt sich auf den ersten Augenblick weder Lösung noch Festwerden. Letzteres tritt aber nach mehrstündiger Einwirkung ein. Es bildet sich eine krystallinische Masse, welche sich ziemlich leicht in siedendem Weingeist löst; bei dem Abkühlen der Lösung scheiden sich Schuppen aus, welche ganz und gar denen der oben beschriebenen Ammoniakverbindung gleichen.

Die im Verlauf dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen wurden betrachtet als entstanden durch die Vereinigung der aldehydartigen Substanzen mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien und Krystallisationswasser, und zwar sowohl nach den Resultaten der Analysen als nach der Bildungsweise. Ihre Constitution kann indessen noch aus einem andern Ge-

sichtspunkte betrachtet werden. Man kann annehmen, dafs sie gepaarte Säuren enthalten, welche aus der schwefligen Säure und den verschiedenen aldehydartigen Körpern bestehen. Zwei Aequivalente schwefliger Säure würden dann durch Verbindung mit Einem Aequivalent eines Aldehyds zu dem Hydrat einer einbasischen Säure, welche durch Vereinigung mit Einem Aequivalent alkalischer Basis und mit Krystallwasser die oben beschriebenen Verbindungen bilde. Nach der erstern Hypothese müfsten diese Verbindungen im wasserfreien Zustande die Elemente des zweifach-schwefligsauren Salzes und des Aldehyds in sich enthalten, während sie nach der zweiten Hypothese bei dem Uebergang in den wasserfreien Zustand Ein Aequivalent Wasser mehr verlieren müfsten, welches dem bei der Bildung der gepaarten Säure gebildeten Wasser entspräche. Es liefse sich also auf dem Wege des Versuchs entscheiden, welches eigentlich die Constitution dieser Verbindungen sey, indem man die Menge des Krystallwassers in ihnen bestimmte; aber diese Bestimmung gelang bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindungen durch die Wärme nicht. Doch ist zu beachten, dafs die hierher gehörigen, von Redtenbacher und von Tilley mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und gewöhnlichem oder Oenanthyl-Aldehyd erhaltenen Verbindungen, welche wasserfrei sind, Zusammensetzungen zeigen, die der zweiten Auffassungsweise entsprechend ist. Sie werden in der That ausgedrückt durch die Formeln $C_4H_7NS_2O_6$ und $C_{14}H_{17}NS_2O_6$, und sie lassen sich betrachten als Ammoniaksalze von der Zusammensetzung $NH_4O, C_4H_3S_2O_5$ und $NH_4O, C_{14}H_{13}S_2O_5$. Auch die isatinschwefligsauren Salze — Verbindungen, welche mit den durch die Aldehyde gebildeten viele Aehnlichkeit zeigen — würden eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, da nach den letzten Versuchen von Laurent das isatinschwefligsaure Kali $C_{16}H_4KNS_2O_8$ oder $KO, C_{16}H_4NS_2O_7$ ist und als eine Säure enthaltend angesehen

werden könnte, die durch die Paarung von 2 Aequivalenten schwefliger Säure mit Einem Aequivalent Isatin entsteht.

Je nach dem einen oder dem andern dieser beiden Gesichtspunkte wäre die Constitution der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen durch folgende Formeln ausgedrückt :

Verbindungen des	Nach der ersten Hypothese	Nach der zweiten Hypothese
Benzoylwasserstoffs :	$NaO, S_2O_4, C_{14}H_6O_2 + 2$ aq.	$NaO, C_{14}H_5S_2O_5 + 3$ aq.
Nitrobenzoylwasserstoffs : . .	$NH_4O, S_2O_4, C_{14}H_5NO_8 + 2$ aq.	$NH_4O, C_{14}H_4NS_2O_9 + 3$ aq.
	$NaO, S_2O_4, C_{14}H_5NO_6 + 11$ aq.	$NaO, C_{14}H_4NS_2O_9 + 12$ aq.
Salicylwasserstoffs :	$KO, S_2O_4, C_{14}H_6O_4 +$ aq.	$KO, C_{14}H_5S_2O_7 + 2$ aq.
Anisylwasserstoffs :	$NaO, S_2O_4, C_{16}H_8O_4 +$ aq.	$NaO, C_{16}H_7S_2O_7 + 2$ aq.
Cumylwasserstoffs :	$NaO, S_2O_4, C_{20}H_{12}O_2 + 3$ aq.	$NaO, C_{20}H_{11}S_2O_5 + 4$ aq.
Oenanthyl-Aldehyds :	$NaO, S_2O_4, C_{14}H_{14}O_2 + 3$ aq.	$NaO, C_{14}H_{13}S_2O_5 + 4$ aq.
Caprinyl-Aldehyds :	$NH_4O, S_2O_4, C_{20}H_{20}O_2 + 3$ aq.	$NH_4O, C_{20}H_{19}S_2O_6 + 4$ aq.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermafsen zusammenfassen :

1) Die flüchtigen Oele, welche den Character der Aldehyde haben — mögen sie nun als Wasserstoffverbindungen (wie der Benzoylwasserstoff) oder als eigentliche Aldehyde zu betrachten seyn — besitzen die Eigenschaft, mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien sehr leicht krystallisirte Verbindungen zu bilden, welche 1 Aequivalent Aldehyd, 1 Aequivalent zweifach-schwefligsaures Alkali und verschiedene Aequivalentmengen Wasser enthalten.

2) Versuche mit einer grofsen Anzahl flüchtiger Oele, welche nicht aldehydartiger Natur sind, ergaben, dafs diesen jene Eigenschaften nicht zukommt.

3) Alle diese Verbindungen bilden sich rasch beim Schütteln der flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien in der Kälte, oder durch Zusammenbringen der flüchtigen Oele mit den Lösungen der Alkalien und Einleiten von

schwefliger Säure in die Flüssigkeit; sie sind fast ganz unlöslich in concentrirten Lösungen der schwefligsauren Salze und in kaltem Weingeist; sie sind leicht löslich in Wasser; sie bilden weifse glänzende Krystalle; sie zersetzen sich leicht bei Einwirkung von Säuren, Basen, salzbildenden Elementen und auch bei schwacher Erwärmung, wobei die zu ihrer Bildung verwendeten Aldehyde wieder abgeschieden werden. Sie können mit vielem Vortheil dazu benutzt werden, die in ihre Zusammensetzung eingehenden flüchtigen Oele zu reinigen und in Mischungen mit andern Flüssigkeiten erkennen zu lassen.

Analyse der Asche von Wickensamen aus Neufchatel;

von *J. Cohen.*

Der lufttrockene Samen gab 2,156 pC. Asche; darin wurden gefunden:

		Mit Abzug der unwesentlichen Bestandtheile berechnet	
Kohle	0,069		
Sand	1,253		
SiO_3	1,022	SiO_3	1,066
SO_3	9,268	SO_3	9,671
CO_2	3,110	Fe_2O_3	0,850
PO_5	28,398	CaO	7,977
Cl	4,595	MgO	4,786
Fe_2O_3	0,815	KO	24,751
CaO	7,645	NaO	13,117
MgO	4,587	NaCl	7,467
KO	23,721	PO_5	29,630
NaO	15,794	MnO	Spur
MnO	Spur		99,315
	100,274.		

Ueber einige Harnstoffverbindungen und eine neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harn;

von *Justus Liebig.*

Im Octoberhefte 1851 dieser Annalen habe ich einer Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberoxyd erwähnt, die man in Gestalt eines weifsen gelatinösen Niederschlags erhält, wenn man eine Auflösung von Sublimat in eine mit Kalilauge alkalisch gemachte Harnstofflösung giefst.

Werther hatte schon früher beobachtet, dafs Harnstoff mit Quecksilberchlorid eine in platten perlglänzenden Säulen krystallisirende Verbindung eingeht, die nach Piria mit Kali einen weifsen Niederschlag giebt, dem Amidquecksilber ähnlich und beim Erhitzen explodirend.

Ich habe drei Verbindungen des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd erhalten; die eine davon, welche man direct erhält, ist einige Wochen nach Bekanntwerdung meiner oben erwähnten Notiz von Dessaignes beschrieben worden, die andern werden durch Fällung einer alkalischen Harnstofflösung mit Sublimat oder salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten.

A. *Harnstoff-Quecksilberoxyd* $2\ HgO + \overset{+}{U}$ *).

Wenn man in eine warme Harnstofflösung mit Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd bringt, so lösen sich die ersten Portionen, wie Dessaignes beschrieben hat, vollkommen in der Flüssigkeit auf; ein Ueberschufs von Quecksilberoxyd verwandelt sich darin allmälig in ein weifses oder gelblich-weifses Pulver. Nach dem Trocknen im luftleeren Raum ist die Farbe desselben schwach gelb; wird es trocken

---

*) $\overset{+}{U}$ = 1 Aeq. Harnstoff (Urea).

in einer Röhre erhitzt, so zerlegt sich die Verbindung, ohne zu verpuffen, es entwickelt sich Ammoniak, dann sublimirt metallisches Quecksilber und es bleibt ein gelber Rückstand von Mellon, der erst beim Glühen unter Entwicklung von Cyangas verschwindet. Im feuchten Zustande verknistert sie unter denselben Umständen; man beobachtet im Dunkeln Funken von grünem Lichte.

Ich habe durch Digestion des Quecksilberoxyds mit einer Harnstofflösung im Wasserbade die Verbindung nie ganz frei von cyansaurem Quecksilberoxyd oder -oxydul erhalten können; es tritt stets hierbei eine schwache, aber sehr deutliche Ammoniakentwickelung auf. Das gebildete gelblich-weifse Pulver löst sich in diesem Fall in Blausäure und Salzsäure mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes von metallischem Quecksilber und mit schwacher Gasentwickelung auf und diese Lösung entwickelt, mit Kalkmilch versetzt, Ammoniak. Diefs ist der Character der cyansauren Salze. Bei langer Digestion im Wasserbad verliert die Harnstoffverbindung ihre weifs-gelbliche Farbe und wird citrongelb, körnig; diese letztere Verbindung verhält sich wie ein basisch-cyansaures Quecksilbersalz.

2,000 Grm. gaben in Blausäure gelöst nach dem Abdampfen einen trockenen Rückstand von Harnstoff und Cyanquecksilber, welcher 2,394 Grm. wog. Aus diesem wurde mittelst Fällung durch Schwefelwasserstoff 1,745 Schwefelquecksilber, und durch Verdampfen des Filtrats 0,429 Grm. Harnstoff erhalten. Diefs giebt für

100 Harnstoff-Quecksilberoxyd	Quecksilberoxyd	81,09
	Harnstoff	21,45
		102,54.

Die Gewichtszunahme, welche über $2\frac{1}{2}$ pC. beträgt, scheint die Formel von Dessaignes zu bestätigen, wonach durch die Aufnahme von Quecksilberoxyd in dieser Verbindung 1 Aeq. Wasser austritt. Der von mir erhaltene Harnstoff war übrigens

nicht ganz trocken zu erhalten, er blieb etwas schmierig und besafs eine schwache Reaction auf Schwefelcyanammonium. Ich bin defshalb über die Thatsache eines Wasseraustritts aus dem Harnstoff nicht ganz gewifs, da sich bei der Silberverbindung, welche 3 Aeq. Silberoxyd enthält, ein gleicher Ersatz von Wasser durch Silberoxyd nicht zeigt.

Ich habe ganz nach demselben Verfahren, indem ich eine etwa 10 pC. Harnstoff enthaltende Lösung mit Quecksilberoxyd digerirte, bis die rothgelbe Farbe des Oxyds vollkommen in eine weifsgelbe übergegangen war, mehrmals eine Harnstoffverbindung erhalten, welche wie die zunächst zu beschreibende anstatt 2, 3 Aeq. Quecksilberoxyd enthielt.

B. *Harnstoff-Quecksilberoxyd* 3 HgO + $\overset{+}{U}$. — Setzt man einer Harnstofflösung Kalilauge zu und mischt damit eine Sublimatlösung mit erneuertem Zusatz von Kalilauge, so dafs die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, so erhält man einen dicken, gelatinösen, schneeweifsen Niederschlag, welcher nach dem vollkommenen Auswaschen noch feucht in siedendes Wasser gebracht, zu einem sandigen körnigen Pulver von gelber oder gelbweifser Farbe wird. Das Wasser nimmt hierbei eine alkalische Reaction an und empfängt einen Gehalt von Harnstoff.

Nach dem Trocknen ist das Pulver röthlich-gelb; es zersetzt sich in einer engen Glasröhre erhitzt unter Knistern, in feuchtem Zustande oft unter Explosion; im Dunkeln leuchtet die Substanz bei dieser Zersetzung und man bemerkt schön grüngefärbte Funken; es entwickelt sich hierbei Wasser, kohlensaures Ammoniak und es sublimirt metallisches Quecksilber, meistens ohne allen Rückstand von Mellon; die Verbindung löst sich ohne Aufbrausen in Blausäure und Salzsäure auf, Alkalien bewirken in letzterer Lösung einen weifsgelben Niederschlag.

Durch die Analyse der Verbindung von verschiedenen Bereitungen wurde erhalten :

I. von 4,606 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 4,152 Schwefelquecksilber.

II. von 2,685 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 2,436 Schwefelquecksilber.

III. von 2,1904 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 1,9605 Schwefelquecksilber.

IV. von 1,7578 Grm. Substanz im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 1,5815 Schwefelquecksilber.

V. 1,000 Grm. lieferte durch Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1144 Kohlensäure und 0,0594 Wasser.

VI. 2,094 Grm. gaben durch directe Bestimmung 0,350 Grm. Harnstoff.

Diefs giebt für 100 Theile :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Quecksilberoxyd	324	84,37	84,1	84,3	83,91	84	—	—
Harnstoff	60	15,63	—	—	—	—	15,6	16,6
	384	100,00.						

C. *Harnstoff-Quecksilberoxyd* 4 HgO + $\overset{+}{U}$. — Wenn man anstatt einer Sublimatlösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer alkalischen Harnstofflösung fällt, so erhält man einen weifsen, etwas minder gelatinösen Niederschlag, der in kochendem Wasser ebenfalls diese Beschaffenheit verliert und zu einem sandigen Pulver zusammenfällt. Eine deutliche krystallinische Beschaffenheit liefs sich unter dem Mikroscope bei keiner dieser Verbindungen wahrnehmen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind von denen der vorher beschriebenen nicht verschieden, sie enthält aber mehr Quecksilberoxyd. Von der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden von verschiedenen Darstellungen bei der Analyse erhalten :

I. 0,987 Grm. lieferten 0,932 = 94,4 pC. Schwefelquecksilber.

II. 2,200 Grm. lieferten 2,085 = 94,3 pC. Schwefelquecksilber und 0,279 Grm. = 12,7 pC. Harnstoff.

III. 3,000 Grm. lieferten 2,860 Schwefelquecksilber = 95,3 pC. und 0,329 = 10,96 pC. Harnstoff.

IV. 2,000 Grm. lieferten 1,880 = 94 pC. Schwefelquecksilber,

entsprechend folgender Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
4 Aeq. Quecksilberoxyd	432	87,804	87,82	87,3	88,72	87,4
1 „ Harnstoff	60	12,196	—	12,7	10,96	—
	492	100,000		100,0.		

Silberoxyd-Harnstoff.

Wenn man frisch niedergeschlagenes Silberoxyd in feuchtem Zustande in eine Harnstofflösung bringt und an einen 40 bis 50° warmen Ort stellt, so ändert nach einer oder zwei Stunden das Silberoxyd seine Farbe; es scheint von einem Punkte aus aufzuschwellen und wird heller grau und körnig; wenn die Masse eine gleichförmige Farbe angenommen hat und man etwas davon unter das Mikroscop bringt, so sieht man, dafs das Pulver aus durchsichtigen, ziemlich regelmäfsigen, kaum gefärbten prismatischen Krystallen besteht. Die Verbindung löst sich leicht und ohne Gasentwicklung in Salpetersäure, schwer in Ammoniak; sie verglimmt an einer Stelle mit einem glühenden Körper berührt unter starker Ammoniakentwicklung zu einer dunkler gefärbten zusammenhängenden Masse, welche jetzt mit Säuren aufbraust und mit Salpetersäure neben Kohlensäuregas, Stickoxydgas oder salpetrige Säure entwickelt. Wird die verglimmte Masse in einer Röhre erhitzt, so nimmt man den starken Geruch der Cyansäure wahr und es sublimirt ein

weifser Körper von den Eigenschaften des Cyamelids. Die Harnstoffverbindung wird bei dem ersten Verglimmen in ein Gemenge von metallischem Silber mit cyansaurem Silberoxydul verwandelt. Bei dem Erhitzen in der Röhre entsteht eine zweite Feuererscheinung, das cyansaure Silberoxydul zerlegt sich, ein Theil des Cyans entweicht als Cyansäure, eine andere Portion bleibt bei dem Silber zurück; es bleibt in der That, wenn der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird, ein Gemenge von weifsem Cyansilber und braunem Paracyansilber zurück.

Durch die Analyse der Verbindung von verschiedenen Darstellungen wurde erhalten :

I. von 2,0340 Harnstoff-Silberoxyd im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 0,2960 Grm. reiner Harnstoff = 14,25 pC.

II. von 1,052 der Verbindung 0,826 metallisches Silber.
III. „ 1,585 „ „ 1,248 „ „
IV. „ 1,547 „ „ 1,222 „ „
V. „ 1,758 „ „ 1,385 „ „
VI. „ 1,939 „ „ 1,529 „ „
VII. „ 1,574 „ „ 1,242 „ „

Diese Resultate führen zu folgender Zusammensetzung :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
3 Aeq. Silberoxyd	348	85,29	—	84,32	84,54	84,81	83,50	84,68	84,75
1 „ Harnstoff	60	14,71	14,25	—	—	—	—	—	—
	408	100,00.							

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.

Wenn man einer Harnstofflösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zusetzt, so entsteht sogleich ein schneeweifser, flockiger Niederschlag, welcher Harnstoff, Quecksilberoxyd und Salpetersäure enthält. Je nach dem Verhältnifs, in welchem die beiden Lösungen vermischt werden, oder dem

Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Diese verschiedenen Verbindungen besitzen die folgenden gemeinschaftlichen Eigenschaften: sie liefern mit Kupferoxyd verbrannt ein Gasgemenge, worin sich Stickgas und Kohlensäuregas in dem Verhältnifs wie 3 auf 2 Volume befinden; diefs ist das nämliche Verhältnifs wie im salpetersaurem Harnstoff. Wird mit Schwefelwasserstoff das Quecksilberoxyd entfernt, so bleibt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit reiner salpetersaurer Harnstoff, der bis auf den letzten Tropfen krystallisirt. Diese Verbindungen unterscheiden sich demnach nur durch einen ungleichen Gehalt an Quecksilberoxyd; sie lösen sich ohne Rückstand in Blausäure und heifser Salpetersäure; in der salpetersauren Lösung bringt Kali einen weifsen Niederschlag hervor. Werden sie trocken längere Zeit in einem warmen Luftstrom erhitzt, so tritt Zersetzung ein, sie nehmen eine gelbliche Farbe an und ihre salpetersaure Lösung giebt jetzt mit Kali einen gelblichen Niederschlag.

A. $NO_5, \overset{+}{U} + 4 HgO$. — Wenn man die Harnstofflösung mit der Quecksilberlösung *sehr verdünnt* und warm mischt und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen läfst, so fällt er ziemlich schnell zu einem schweren weifsen Pulver zusammen, welches unter dem Mikroscope die Form von runden Körnern zeigt, die aus sehr kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. In trockenem Zustande rollt das Pulver auf Papier wie feiner Sand. Nach dem Trocknen im leeren Raume wurde erhalten durch Lösen in Blausäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff von :

I. 1,990 Grm. Substanz 1,680 Schwefelquecksilber = 84,4 pC.
II. 2,000 „ „ 1,700 „ „ 85 pC.
III. 2,000 Grm. gaben nach der Ausfällung des Quecksilbers 0,410 salpetersauren Harnstoff und nach der

Sättigung desselben mit kohlensaurem Baryt 0,681 salpetersauren Baryt und Harnstoff. Bei Behandlung dieser 0,681 mit Alkohol blieben 0,462 salpetersaurer Baryt.

Hiernach besteht diese Verbindung aus :

		berechnet		I.	II.	III.
1 Aeq.	Salpetersäure	54	9,90	—	—	9,55
1 „	Harnstoff	60	10,98	—	—	10,95
4 „	Quecksilberoxyd	432	79,12	78,58	79,14	—
		546	100,00.			

B. $NO_5, \overset{+}{U} + 2\ HgO$. — Wenn man eine Auflösung von krystallisirtem salpetersaurem Harnstoff in eine mit etwas Salpetersäure versetzte mäfsig verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giefst, bis eine schwache Trübung sich zeigt, die nicht wieder verschwindet, abfiltrirt und die Mischung ruhig stehen läfst, so setzen sich über Nacht feste, harte, krystallinische Krusten ab, die aus einer Zusammenhäufung von rechtwinkeligen, glänzenden, durchsichtigen kleinen Tafeln bestehen. Durch Behandlung mit siedendem Wasser werden diese Krystalle zersetzt, sie werden matt und undurchsichtig, sie gehen in die eben beschriebene Verbindung über, indem das Wasser salpetersauren Harnstoff daraus aufnimmt. Durch die Analyse wurde erhalten :

I. 2,400 Grm. lieferten 1,696 Schwefelquecksilber.

II. 2,000 „ „ 1,414 „

III. 2,000 Grm. gaben 0,700 Grm. salpetersauren Harnstoff und hieraus wurden 0,780 salpetersaurer Baryt erhalten.

Die Verbindung besteht hiernach aus :

		berechnet		I.	II.	III.
1 Aeq.	Salpetersäure	54	16,37	—	—	16,1
1 „	Harnstoff	60	18,18	—	—	18,9
2 „	Quecksilberoxyd	216	65,45	65,6	65,7	—
		330	100,00.			

C. NO_5, $\overset{+}{U}$ + 3 HgO. — Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überläfst den weifsen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt sich der Niederschlag in sechsseitige durchsichtige Blättchen, unter denen man mit dem Mikroscope rundliche Körner der ersten und einzelne quadratische Tafeln der andern Verbindung bemerkt. Ich habe dieselbe niemals ganz frei und rein von diesen Beimischungen erhalten können, das Mikroscop zeigt aber deutlich, dafs man eine von den beiden ganz verschiedene Verbindung vor sich hat.

2,000 Grm. lieferten 1,550 Schwefelquecksilber, 0,864 salpetersauren Baryt und Harnstoff und daraus 0,597 salpetersauren Baryt.

3,000 Grm. gaben 2,488 Schwefelquecksilber, 1,256 salpetersauren Baryt und Harnstoff und 0,836 salpetersauren Baryt.

Die erste Analyse giebt für 100 Substanz 77,5 Schwefelquecksilber, die andere 80,3. Wenn man annimmt, dafs die Verbindung auf 1 Aeq. salpetersauren Harnstoff 3 Aeq. Quecksilberoxyd enthält, so würde man im Zustand der Reinheit 79,4 pC. Schwefelquecksilber daraus erhalten müssen.

Quantitative Bestimmung des Chlors in neutralen Flüssigkeiten vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyds.

Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weifsen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Sublimatlösung.

Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer

concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid.

Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und gieſst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weiſse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so daſs die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist wie zuvor; ohne das Kochsalz würde dieselbe bleibend trüb geblieben seyn. Dieſs dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, das Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weiſse Trübung hervor.

Es ist nach diesem Verhalten einleuchtend: wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man einer kochsalzhaltigen Harnstofflösung von unbekanntem Gehalt an Kochsalz bis zur Entstehung des bleibenden Niederschlags zugesetzt hat, so weiſs man damit den Chlor- oder Kochsalzgehalt dieser Lösung; 1 Aequivalent Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht genau 1 Aeq. Chlor (oder Kochsalz).

Kennt man umgekehrt den Kochsalzgehalt der Harnstofflösung und ist der Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung unbekannt, so läſst sich mit Leichtigkeit der Quecksilbergehalt der verbrauchten Quecksilberlösung berechnen.

Dieses Verfahren zur Bestimmung des Kochsalzgehaltes eignet sich ganz besonders für den Harn, da man diesem keinen Harnstoff zuzusetzen braucht; es kann, wie sich von selbst versteht, zur Bestimmung des Chlorgehaltes einer Salzsoole oder des Meerwassers, überhaupt da, wo man eine gröſsere Anzahl von dergleichen Bestimmungen in kürzester

Zeit zu machen hat, mit Vortheil angewendet werden. Für diejenigen Fälle, in denen das Kochsalz nicht im Harn, sondern in andern neutralen Flüssigkeiten zu bestimmen ist, mufs die jetzt zu beschreibende Methode in einigen Punkten geändert werden.

Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxyds. — Im Fall man chemisch reines Quecksilber zu seiner Verfügung hat, ist die Darstellung mit keinerlei Schwierigkeit verbunden. Man übergiefst 1 Theil Quecksilber mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,425 spec. Gewicht in einem Becherglas, setzt dieses in ein Wasserbad, erhitzt es darin unter häufigem Zusatz mit einigen Tropfen Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und ein Tropfen davon mit Kochsalzlösung vermischt sich nicht mehr trübt, dampft die Lösung in demselben Gefäfse im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz ab. Für den gedachten Zweck läfst sich das käufliche Quecksilber nicht anwenden, weil es stets mit Blei und namentlich mit Wismuth verunreinigt ist, welche den Versuch bei der Chlorbestimmung unsicher machen. Bei einem Blei- oder Wismuthgehalt entsteht, wenn die Quecksilberlösung mit einer harnstoffhaltigen Kochsalzlösung vermischt wird, sogleich eine weifse Trübung, oder ein Opalisiren, welches macht, dafs die Grenze, oder der Punkt, bei welchem die Harnstoffverbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds gefällt wird, nicht deutlich erkannt werden kann. Es ist defshalb nothwendig, zuerst durch Kochen von verdünnter Salpetersäure mit überschüssigem metallischem Quecksilber, Concentriren und Erkalten, sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu verschaffen. Die Krystalle dieses Salzes werden von der Mutterlauge, worin sich die fremden Metalle befinden, getrennt, mit etwas verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser abgewaschen, wobei ein Theil in basisches Salz übergehen darf, sodann in Salpetersäure gelöst und so lange erhitzt, bis man keine salpetrige

Säure mehr entweichen sieht und ein Tropfen davon durch Kochsalz nicht mehr gefällt wird. Die im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Lösung des Oxydsalzes wird jetzt mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnt. Scheidet sich nach 24 Stunden aus dieser Mischung basisches Oxydsalz ab, so mufs sie davon abfiltrirt werden.

Um diese Quecksilberlösung zur Kochsalzbestimmung zu verwenden, mufs sie titrirt, d. h. auf einen bestimmten Gehalt von Oxydsalz gebracht werden. Diefs kann auf zweierlei Weise geschehen. Man titrirt sie entweder direct mit einer Lösung von reinem Kochsalz von bestimmtem Gehalt, oder man bestimmt den Gehalt an Quecksilberoxyd und verdünnt sie sodann mit so viel Wasser, dafs ein Kubikcentimeter dieser verdünnten Quecksilberoxydlösung genau 10 Milligrm. Kochsalz anzeigt. Für beide Verfahrungsweisen bedarf man einer Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalt an Kochsalz.

Wenn man reines durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken mit Wasser übergiefst, so löst sich bei 12 bis 24°, und wenn die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen wird, eine unveränderliche Menge Salz auf.

Zehn Kubikcentimeter dieser klar filtrirten Lösung enthalten, ohne dafs man eine Wägung vorzunehmen hat, ein bestimmtes nicht wechselndes Gewicht Kochsalz.

Nach den Versuchen von Fuchs lösen 100 Theile Wasser 36, nach den letzten Bestimmungen von Fehling 35,91 Kochsalz, und 10 Gewichtstheile Lösung enthalten 2,6423 Kochsalz. Nach Karsten ist das spec. Gewicht der Lösung 1,2046, nach Anthon 1,205; hiernach sollten 10 Kubikcentimeter gesättigten Lösung enthalten 3,183 Grm. Kochsalz.

Durch Abdampfen von 10 CC. gesättigter Kochsalzlösung habe ich erhalten 3,185 3,184 3,195 3,175, im

Mittel 3,184 Grm. Kochsalz. Diefs ist die nämliche Zahl, welche Fuchs und Fehling erhalten haben.

Wenn man daher 20 CC. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Kochsalzlösung mittelst einer Pipette genau abmifst (den an der Spitze der Pipette hängenden Tropfen nicht abgeblasen) und mit 298,4 CC. Wasser mischt, so hat man :

298,4 CC. Wasser
20 „ Kochsalzlösung } 318,4 CC. verdünnte Kochsalzlösung

und darin 2 × 3184 Milligrm. Kochsalz. In 10 Kubikcentimetern dieser Lösung sind demnach enthalten 200 Milligrm. Kochsalz.

Darstellung der Probeflüssigkeit für die Kochsalzbestimmung. — Man mifst mit einer kleinen Pipette, welche bis an den Strich in der engen Röhre genau 10 CC. Flüssigkeit fafst, 10 CC. der eben beschriebenen Kochsalzlösung ab, läfst dieselbe in ein kleines Becherglas fliefsen und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff, in 1 CC. demnach 40 Milligrm. Harnstoff enthält *).

Man füllt jetzt die verdünnte Quecksilberlösung, welche titrirt werden soll, in ein Tropfglas (burette), bemerkt sich den Stand derselben und giefst sie tropfenweise in die mit Harnstoff versetzte Kochsalzlösung, welche man in eine rotirende Bewegung versetzt. Sobald in der Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag bleibend entsteht, ist die Probe fertig **).

---

*) Zum Abmessen dieser Lösung macht man sich ein kleines Mafsgefäfs aus einer engen Probirröhre, in die man 3 CC. Flüssigkeit abmifst; die Höhe derselben bezeichnet man mit einem Feilstrich; ein paar Tropfen mehr oder weniger sind ohne Einflufs.

**) Ein Opalisiren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her; es wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, dafs nach dem Eintreten dieser Trübung einige Tropfen der Quecksilberlösung mehr hinzugesetzt dieselbe nicht vermehren. Diefs findet nicht statt, wenn der Niederschlag durch die Harnstoffverbindung entsteht; ein jeder

Wenn man für 10 CC. der Kochsalzlösung 7,8 CC. Quecksilberlösung bis zum Eintreten eines Niederschlags verbraucht hat, so ist diese zu concentrirt, um eine genaue Titrirung zuzulassen, man verdünnt sie mit ihrem gleichen Volum Wasser und macht die Probe zum zweitenmal. Angenommen, man habe jetzt für 10 CC. der mit Harnstoff versetzten Kochsalzlösung bis zur Bildung einer Trübung 15,5 CC. Quecksilberlösung nöthig gehabt, so setzt man jetzt zu je

155 Volum dieser Quecksilberlösung
45 Volum Wasser zu,

wodurch man 200 Volum einer Quecksilberlösung erhält, von der 20 CC. genau 200 Milligrm. Kochsalz oder 1 CC. 10 Milligrm. Kochsalz anzeigen.

Verbraucht man in der ersten Probe für 10 CC. Kochsalzlösung 2,7 CC. Quecksilberlösung, so setzt man dieser vor der definitiven Titrirung die fünf- bis sechsfache Menge Wasser zu. Die Quecksilberlösung, die man titriren will, darf mit einem Wort nicht allzuweit in ihrer Concentration von dem Gehalt entfernt seyn, den man ihr geben will.

Durch einen Controlversuch wird zuletzt die Richtigkeit der Abmessungen geprüft; den Grad der Trübung, den man bleibend erhält, wenn man zu 10 CC. der harnstoffhaltigen Kochsalzlösung 20 CC. der Probeflüssigkeit zugemischt hat, mufs man bei den eigentlichen Bestimmungen im Auge behalten. Darin, dafs man bei der Anwendung dieser Probeflüssigkeit zu den quantitativen Bestimmungen des Kochsalzes mehr Quecksilberlösung hinzusetzt, wodurch die Trübung stärker, oder weniger, wodurch sie schwächer wird, liegt eine Fehlerquelle, die man bei einiger Uebung leicht beseitigt.

---

mehr hinzugesetzte Tropfen der Quecksilberlösung bringt in diesem Fall eine wolkige Trübung hervor, wodurch die Flüssigkeit trüber wird, als sie vorher war.

Die Probeflüssigkeit, deren Bereitung ich so eben beschrieben habe, ist für diejenigen Fälle berechnet, in denen man aufser Chlormetallen keine fremden Salze und keinen Ueberschufs von Harnstoff in Lösung hat; sie giebt aber, wenn man sie zur Bestimmung des Kochsalzes im Harn verwendet, einen kleinen Fehler, welcher den Gehalt desselben im Harn geringer macht, als er in der Wirklichkeit ist. Dieser Fehler wird dadurch bedingt, dafs die Trübung, oder der Anzeiger an dem Ende des Versuchs etwas früher erscheint, wenn viel Harnstoff und fremde Salze zugegen sind, als ohne dieselben, indem der Niederschlag in solchen Flüssigkeiten etwas schwerer löslich ist. Ein Absatz des salpetersauren Quecksilberoxyd-Harnstoffs entsteht in der Flüssigkeit, wie sich von selbst versteht, nicht früher, als bis dieselbe damit gesättigt ist; die Quecksilberlösung enthält stets freie Salpetersäure, und diese löst mehr davon auf als Wasser, letzteres mehr als eine salpetersaure Harnstofflösung.

Da nun der Harn in der Regel mehr Harnstoff enthält, als man zum Behufe der Titrirung der Quecksilberlösung der Kochsalzlösung zugesetzt hat, so wird, indem dieser Harnstoff einen Theil der freien Salpetersäure des Quecksilbersalzes in Beschlag nimmt und salpetersauren Harnstoff bildet, das Lösungsvermögen der Flüssigkeit für den Niederschlag vermindert und dieser erscheint früher, d. h. man verbraucht etwas weniger der Probeflüssigkeit, um die Probe hervorzubringen. Diesem Fehler wird vollkommen vorgebeugt, wenn man den 10 CC. Kochsalzlösung, welche mit 3 CC. Harnstofflösung versetzt ist, 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Glaubersalz zusetzt und hierauf die Probeflüssigkeit titrirt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron einen gelben pulverigen Niederschlag von Mineralturpith. Wenn das schwefelsaure Natron Kochsalz enthält, so entsteht beim Zusatz des salpetersauren

Quecksilberoxyds nicht eher eine Fällung von Turpith, als bis das Kochsalz in Sublimat verwandelt ist, und es wird defshalb durch den Zusatz von Glaubersalzlösung der Versuch nur in der Weise geändert, dafs die freie Säure des Quecksilbersalzes mit dem schwefelsauren Natron zu saurem Salze sich verbindet, wodurch der nämliche Zweck erreicht wird, wie durch einen Ueberschufs von Harnstoff.

Setzt man einer kochsalzfreien Glaubersalzlösung Harnstoff und dann salpetersaures Quecksilberoxyd hinzu, so verdickt sich die Mischung auch bei ziemlich verdünnten Flüssigkeiten zu einem gelatinösen Brei einer schneeweifsen Verbindung, welche Schwefelsäure, Harnstoff und Quecksilberoxyd enthält; sie ist in Wasser und Salpetersäure etwas schwerer löslich, als die correspondirende salpetersaure Verbindung.

Die Methode der Chlorbestimmung durch ein Silbersalz ist so genau, dafs man nicht sagen kann, es gebe eine andere, welche genauer sey, aber die beschriebene Methode der Bestimmung des Chlors oder des Kochsalzes durch das salpetersaure Quecksilberoxyd steht der durch salpetersaures Silberoxyd an Genauigkeit nicht nach; sie eignet sich aber nur für neutrale, oder für sehr schwach saure, oder alkalische Flüssigkeiten, weil ein Säureüberschufs die Fällung der Harnstoffverbindung hindert.

Die folgenden Zahlen lassen eine Vergleichung der beiden Methoden zu, sie beziehen sich auf sehr verdünnte kochsalzhaltige Flüssigkeiten von sehr geringem Unterschied im Kochsalzgehalt.

	Gehalt von 10 CC. Lösung	Durch salpetersaures Quecksilberoxyd bestimmt
I.	81,5 Milligrm.	81,6
II.	80,2 „	79,8
III.	82,7 „	82,3.

Man bemerkt leicht, dafs die Zahlen nicht mehr von einander abweichen, als diefs Statt hat bei Titrirungen mit salpetersaurem Silberoxyd auf die gewöhnliche Weise.

Der einzige Vorzug, den das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silbersalzen hat, beruht, wie ich glaube, darin, dafs das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wird. Bei der Anwendung einer Silberlösung ist der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr wahrnehmbar ist; hierbei steht die Trübung der Flüssigkeit, die Schwierigkeit, sie hell zu bringen, um das Ende wahrzunehmen, der Schnelligkeit der Ausführung im Wege. Bei Anwendung des Quecksilbersalzes lassen sich einige Dutzend Analysen in einer Stunde machen, und sie eignet sich gerade defshalb für technische Zwecke, für die Kochsalzbestimmung im Glaubersalz und nach vorhergegangener Neutralisation in der käuflichen Soda.

Zur Bestimmung des Kochsalzes im Harn ist es nöthig, die in demselben enthaltene Phosphorsäure vorher auszufällen. Ich habe dazu eine Mischung von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt mit 2 Volumen kalt gesättigtem Barytwasser zweckmäfsig gefunden. Von dieser Mischung setzt man 1 Volum zu 2 Volumen des zu untersuchenden Harns, und filtrirt von dem entstandenen Niederschlag die Flüssigkeit ab; sie ist alkalisch von überschüssigem Baryt; diese alkalische Reaction mufs mittelst Salpetersäure hinweggenommen werden.

Zum Versuch nimmt man 15 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit, entsprechend 10 CC. Harn, und bedient sich zum Abmessen einer kleinen Pipette, welche bis an den Strich genau dieses Volum ohne Unterabtheilung fafst; man läfst die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas fliefsen (den an der Pipette zuletzt anhängenden Tropfen nicht abgeblasen oder abgestrichen), und vermischt damit unter Umschütteln die

Quecksilberlösung. Nachdem die Trübung sich eingestellt hat, liest man die aus dem Tropfglas ausgeflossene Probeflüssigkeit ab; jeder verbrauchte Kubikcentimeter entspricht 10 Milligrm. Kochsalz.

Ich habe nach dieser Methode eine grofse Anzahl vergleichender Versuche mit einer gleichfalls auf 10 Milligrm. Kochsalz in 1 Kubikcentimeter Wasser titrirten Silberlösung gemacht, und es dürften die folgenden Zahlen eine Probe der Genauigkeit der ersteren und der nahen Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Methode abgeben.

			Mit salpeters. Silberoxyd Miligrm.	Mit salpeters. Quecksilberoxyd Milligrm.	
1)	10 CC.	Morgenurin enthielten	115,4	115	Kochsalz
2)	10 CC.	„ von einem Kinde	110	110	„
3)	10 CC.	Urin nach dem Essen gelassen	164	164	„
4)	10 CC.	Urin vor Tisch gelassen	189	188,5	„
5)	10 CC.	„ „ „ „	74	74	„
6)	10 CC.	„ „ „ „ .	142,8	142	„
7)	10 CC.	Urin nach Theegenufs	127,5	127,5	„
8)	10 CC.	Urin nach Biergenufs	27,7	27,7	„
9)	10 CC.	Urin vor dem Schlafengehen nach Biergenufs .	25	25	„
10)	10 CC.	derselbe Harn	25	25	„
11)	10 CC.	Urin (Weib)	110	110	„
12)	10 CC.	derselbe Harn	110	110	„

Die Richtigkeit und Uebereinstimmung dieser Bestimmungen hängt wesentlich davon ab, dafs man bei der Neutralisation des mit Barytwasser und salpetersaurem Baryt gefällten Harns nicht mehr Salpetersäure zusetzt, als gerade erforderlich ist, um eine schwach saure Reaction herzustellen. Aus diesem Grunde ist es besser, nicht die abgemessenen fünfzehn Kubikcentimeter Flüssigkeit, die man zur Probe nimmt, sondern das

ganze Filtrat, von dem man etwas zurückbehält, mit Salpetersäure anzusäuern; ein Tropfen mehr macht bei 100 und mehr Kubikcentimetern nichts aus, während er, der kleinen Menge, welche zur Bestimmung dient, zugesetzt, der Genauigkeit des Versuches schaden würde.

Bei der Bestimmung des Harnstoffs im Harn verursacht der Kochsalzgehalt desselben einen Fehler, welcher durch vorangehendes Ausfällen des Chlors bei ganz scharfen Analysen beseitigt wird, und es dient für diesen Fall die Kochsalzbestimmung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds, um genau die Menge der Silberlösung, welche auf die nämliche Menge Kochsalz titrirt ist, zu kennen, die man dem Harn zur Ausfällung ohne weiteres Tasten zuzusetzen hat.

Bestimmung des Quecksilberoxyds in einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds.

Wenn man Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und phosphorsaurem Natron mit einander mischt, so entsteht sogleich ein weifser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird.

Sublimatlösung hingegen läfst sich mit dem phosphorsauren Alkali mischen, ohne dafs eine Trübung entsteht.

Setzt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium sogleich um in Sublimat und phosphorsaures Natron, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell.

Ich habe darauf ein Verfahren gegründet, um den Gehalt an Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Aequivalent phosphorsaures

Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Aeq. Chlornatrium, und wenn man daher die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weifs man damit den Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung.

Da die Aequivalentenzahl des Kochsalzes beinahe um die Hälfte kleiner ist als die des Quecksilberoxyds, so ist dieses Verfahren der Analyse nicht so scharf und genau, als die Kochsalzbestimmung durch das Quecksilbersalz, insofern ein kleiner Fehler in dem Zusatz der Kochsalzlösung einen doppelt so grofsen in der Quecksilberberechnung nach sich zieht. Für gewisse Fälle, namentlich für diejenigen, welche ich im Auge habe, ist diese Methode hinlänglich genau.

Bereitung der zur Quecksilberbestimmung anzuwendenden normalen Kochsalzlösung.

Nach den Atomgewichten des Kochsalzes und des Quecksilberoxyds entsprechen 108 Quecksilberoxyd 58,6 Kochsalz, oder 200 Oxyd entsprechen 108,52 Kochsalz.

Wenn man also 20 Kubikcentim. einer gesättigten Kochsalzlösung mischt mit 566,8 Kubikcentim. Wasser, so hat man . . . . 586,8 Kubikcentim. verdünnte Kochsalzlösung, welche im Ganzen 6368 Milligrm. Kochsalz (den Gehalt in 20 Kubikcentimeter gesättigten Lösung) enthält, in 10 Kubikcentimetern mithin 108,52 Milligrm. Kochsalz, entsprechend 200 Milligrm. Quecksilberoxyd (1 Kubikcentimeter Kochsalzlösung = 20 Milligrm. Quecksilberoxyd).

Um den Oxydgehalt in einer salpetersauren Quecksilberlösung mit einiger Genauigkeit durch diese Titrirmethode zu ermitteln, darf dieselbe nicht concentrirt seyn, theils der genaueren Abmessung wegen, theils weil sich die Grenzen der Reaction in verdünnten Flüssigkeiten schärfer wahrnehmen lassen, als in concentrirten; es ist gut, wenn die zur Probe

dienende Quecksilberlösung in 10 Kubikcentimetern nicht mehr als 180 bis 200 Milligrm. Quecksilberoxyd enthält.

Zur Ermittelung der Concentration macht man vorläufig folgenden Versuch : man mischt 10 CC. der *Kochsalzlösung* mit 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron (dem officinellen Salz), und läfst zu dieser Mischung aus einem Tropfglas die Quecksilberlösung bis zur Entstehung eines beim Umschütteln nicht weiter verschwindenden Niederschlags zufliefsen. Angenommen, man habe 2,4 CC. Quecksilberlösung dazu verbraucht, so entsprechen diese 200 Milligrm. Oxyd; 10 Kubikcentimeter davon enthalten über 800 Milligrm. Oxyd, diefs ist zu concentrirt. Diese Lösung müfste hiernach vor der eigentlichen Probe mit 3 Vol. Wasser verdünnt werden.

Von dieser verdünnten *Quecksilberlösung* mifst man jetzt 10 CC. in ein Becherglas ab, versetzt dieselbe mit 4 CC. der erwähnten Lösung von phosphorsaurem Natron und läfst aus dem Tropfglas die titrirte Kochsalzlösung unter beständiger Bewegung, gegen Ende sehr langsam, zufliefsen, bis der gebildete weifse Niederschlag völlig wieder gelöst ist.

Der Zusatz der Lösung des phosphorsauren Natrons und der Kochsalzlösung mufs rasch auf einander folgen; wenn man zwischen beiden nur einige Minuten verstreichen läfst, so wird das phosphorsaure Quecksilberoxyd krystallinisch, und es löst sich dann nicht mehr, oder nur schwierig auf. Auch darf die Quecksilberlösung nicht zuviel freie Säure enthalten; sie enthält die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz des phosphorsauren Natrons die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Reagirt sie sauer, so mufs man dieselbe vorher mit einigen Tropfen kohlensaurem Natron versetzen, bis sich basisches Salz niederschlägt, und dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung bringen.

Es liegt in der Natur dieser Bestimmungsmethode, dafs die Fehler derselben wesentlich darauf beruhen, dafs man einen oder einige Tropfen Kochsalzlösung mehr zusetzt, um den Niederschlag wieder aufzulösen, als man eigentlich nöthig hätte. Je mehr Kochsalz man nun für diesen Zweck für ein gegebenes Volum Quecksilberlösung verbraucht, desto mehr Oxyd setzt diefs in diesem Volum voraus, und der bezeichnete Fehler vergröfsert defshalb den Quecksilbergehalt über den wirklichen Gehalt. Da das phosphorsaure Quecksilberoxyd ein wenig in der Flüssigkeit löslich und zuletzt die Kochsalzlösung auf diesen Fehler titrirt ist, so ist dieser Fehler in der Regel sehr klein. Verfährt man umgekehrt, d. h. läfst man die Quecksilberlösung in ein Gemisch der Kochsalzlösung mit dem Phosphorsalz fliefsen, so setzt man, um den Niederschlag entstehen zu machen, stets etwas Quecksilberlösung mehr zu, weil derselbe nicht eher bleibend ist, als bis sich die Flüssigkeit damit gesättigt hat. Nach diesem Verfahren fällt also die Quecksilberbestimmung etwas zu niedrig aus.

Die Bestimmungen werden noch genauer, wenn man beide Methoden combinirt und auf folgende Weise verfährt:

(Methode I.) Man mifst 10 Kubikcentimeter von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 Kubikcentimeter einer Lösung des phosphorsauren Natrons hinzu und läfst sogleich, ohne zu warten bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, aus der Burette von der Kochsalzlösung zufliefsen, bis der Niederschlag verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 12,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht, so mifst man (Methode II) jetzt 12,5 derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaures Natron zu und läfst zu dieser Mischung aus einer Burette von der nämlichen Quecksilberlösung fliefsen, bis ein Niederschlag sich einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ist der wahre Gehalt derselben:

Es wurden verbraucht auf:

I.	10 CC. der Quecksilberlösung		12,5 CC. Kochsalzlösung	
II.	10,25 CC. „	„	12,5 CC.	„
	20,25 CC. Quecksilberlösung		25,0 CC. Kochsalzlösung	

Da nun jeder Kubikcentimeter Kochsalzlösung 20 Milligrm. Quecksilberoxyd entspricht, so zeigen die 25 CC., welche verbraucht worden sind, 20 × 25 = 500 Milligrm. Quecksilberoxyd an, welche in 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten sind.

Zur näheren Beurtheilung dieser Bestimmungsmethode dürften die folgenden Versuche als Anhaltspunkte dienen.

a. Es wurden 7,480 Grm. reines Quecksilber in einem Becherglas mit 24 Grm. Salpetersäure von 1,402 übergossen und in demselben im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann mit Wasser gemischt, so dafs das Volum der Flüssigkeit 400 Kubikcentimer betrug. 10 CC. dieser Lösung enthielten hiernach 187 Milligrm. Quecksilber.

Durch Titrirung nach der Methode I wurde darin gefunden	190,8 Milligrm.
Durch Titrirung nach der Methode II wurde darin gefunden	184,8 Milligrm.
Mittel	187,8 Milligrm. Quecksilber.

b. 6,993 Quecksilber in derselben Weise in Salpetersäure gelöst und bis auf 400 CC. verdünnt. 10 CC. enthielten 174,8 Milligrm. Quecksilber;

gefunden nach der Methode I	177 Milligrm.
„ „ „ „ II	172,4 „
gefundenes Mittel	174,7 Milligrm. Quecksilber.

c. 8,321 Quecksilber in derselben Weise gelöst, bis auf 500 CC. verdünnt; 10 CC. enthielten 166,4 Milligrm. Quecksilber;

gefunden nach der Methode I	170,2 Milligrm. Quecksilber
„ „ „ „ II	163,4 „ „
gefundenes Mittel	166,8 Milligrm. Quecksilber.

d. In einer Lösung von unbekanntem Gehalt an Oxyd wurde in 10 CC. erhalten durch Fällung mit Kali 1,436 Grm. Quecksilberoxyd, und mit der Titrirmethode im Mittel 1,446 Grm.

e. 31,669 Quecksilber in Salpetersäure auf die beschriebene Art gelöst und mit 443 CC. Wasser verdünnt; 10 CC. enthielten 772 Milligrm. Oxyd. 1 Volum dieser Auflösung wurde mit 3 Vol. Wasser gemischt; 10 CC. dieser verdünnten Flüssigkeit enthielten 193 Milligrm. Oxyd.

Es wurde gefunden durch die Methode I 192,5 Milligrm.
„ „ „ „ „ „ II 183 „
im Mittel 187,9 Milligrm. Oxyd.

Statt des phosphorsauren Natrons läfst sich auch das pyrophosphorsaure Natron, das neutrale chromsaure Kali und noch andere Salze, welche den Sublimat nicht fällen, anwenden.

Es liegt in der Natur der Sache, dafs diese Methode nur auf salpetersaure Quecksilberlösungen anwendbar ist, welche keine durch phosphorsaure Alkalien in der salzsauren Lösung fällbare Metalle enthält. Es läfst sich aber eine Scheidung vieler Metalle vom Quecksilber ziemlich gut bewerkstelligen, wenn man die Lösung der gemischten Metalle mit phosphorsaurem Natron fällt, alsdann eine Kochsalzlösung im Ueberschufs zusetzt und abfiltrirt; das Quecksilber löst sich unter diesen Umständen auf und die andern Metalle bleiben als phosphorsaure Salze ungelöst.

Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Die eben beschriebenen Methoden der Kochsalz- und Quecksilberbestimmung sind wesentlich für die Bestimmung des Kochsalzes und Harnstoffs im Harn berechnet, und haben vielleicht nur für diesen Zweck einen besonderen Werth.

Ich will jetzt in dem Folgenden eine neue Methode der Harnstoffbestimmung im Harn beschreiben, welche den ge-

bräuchlichen an Genauigkeit gleichsteht und die den Vorzug vor diesen hat, dafs sie dieselben an Schnelligkeit der Ausführung weit übertrifft und zur Ausführung keine besondere Geschicklichkeit erfordert, so dafs sie sich, wie ich glaube, besonders zu medicinischen Zwecken als Mittel zur Diagnose gewisser Krankheitszustände eignet.

Diese Methode beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmälig zusetzt und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlensaures Natron von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweifsen Niederschlag, welcher im Wasser unlöslich ist. Fährt man mit dem Zusatz von dem Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung, oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkt abfiltrirt enthält die Flüssigkeit keine bestimmbare Menge von Harnstoff mehr; aller Harnstoff ist gefällt. Ich habe diesen, durch seine amorphe Beschaffenheit von den beschriebenen Verbindungen des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd abweichenden Niederschlag der Analyse unterworfen, und stets darin auf 1 Aequivalent Harnstoff 4 Aequivalente Quecksilberoxyd gefunden. Man kann sich mit Leichtigkeit überzeugen, wenn man eine Harnstofflösung mit einer Quecksilberlösung, beide von bekanntem Gehalt, vermischt, dafs man nicht eher eine Fällung von gelbem Oxyd durch Zusatz von kohlensaurem Natron zu dieser Mischung wahrnimmt, bis man ein Volum der salpetersauren Quecksilberlösung zugesetzt hat,

worin, auf 10 Theile Harnstoff in der Harnstofflösung, 77 Theile Quecksilberoxyd sich befinden; diefs sind aber 4 Aeq. Oxyd auf 1 Aeq. Harnstoff.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlensaurem Natron *weifs*; läfst man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden ruhig stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlags, er wird krystallinisch, man erkennt leicht die sechsseitigen Blättchen der Verbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd darin, und es giebt jetzt die klare, über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit, welche früher weifs gefällt wurde, durch Alkalien einen *gelben* Niederschlag. In der sauren Flüssigkeit wird die Verbindung mit 4 Atomen Quecksilberoxyd zurückgeführt in eine Verbindung, welche weniger Oxyd enthält, d. h. ein Theil des Oxyds tritt wieder in Lösung.

Um zu erkennen, ob man die richtige, zur Hervorbringung der Verbindung des Harnstoffs mit 4 Atomen Quecksilberoxyd nöthige Menge des Quecksilbersalzes zugesetzt hat, ist nach dem Zusatz desselben zur harnstoffhaltigen Flüssigkeit, die Neutralisation mit kohlensaurem Natron nothwendig. Wenn die Mischung, z. B. ein Tropfen derselben auf einem Uhrglas mit einem Tropfen kohlensaurer Natronlösung vermischt, weifs bleibt, so kann man sicher voraussetzen, dafs sich noch freier Harnstoff in der Flüssigkeit befindet; erst dann, wenn sich beim Zusammenfliefsen der beiden Tropfen an der Oberfläche derselben eine gelbliche Haut zeigt, ist die Grenze erreicht, oder richtiger ein wenig überschritten; es gehört ein nur sehr geringer Ueberschufs des Quecksilbersalzes dazu, um anzuzeigen, dafs die zur Fällung des Harnstoffs erforderliche Menge zugesetzt worden ist. Es ist hiernach einleuchtend, dafs, wenn man den Quecksilbergehalt der Quecksilberlösung kennt, man auch aus der zur Fällung

des Harnstoffs in der angegebenen Weise verbrauchten Menge dieser Lösung die Quantität des in einer harnstoffhaltigen Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs ermitteln kann. Oder wenn man zur Fällung einer *bekannten* Menge Harnstoffs, sagen wir zu 100 Milligrm., ein gewisses Volum der Quecksilberlösung nöthig hatte, so wird in harnstoffhaltigen Flüssigkeiten von unbekanntem Gehalt ein gleiches Volum derselben die nämliche Menge Harnstoff anzeigen. Aus dem Volum dieser zur Fällung verbrauchten Quecksilberlösung läfst sich alsdann die vorhandene Menge Harnstoff berechnen; der Verbrauch des halben Volums zeigt halb so viel, die doppelte Menge doppelt so viel Harnstoff in der Flüssigkeit an.

Auch über diesen Punkt haben meine Versuche ganz übereinstimmende Resultate gegeben, wie die folgenden Zahlen darthun.

Die erste Reihe zeigt die Harnstoffmenge an, welche in 10 CC. der Lösung enthalten und durch einfaches Abdampfen bestimmt worden war. Die zweite Reihe drückt die Harnstoffmenge in einem gleichen Volum der nämlichen Lösung aus, so wie sie die Bestimmung mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ergab.

Für 10 CC. Harnstofflösung wurden erhalten :

	1.	2.	3.	4.	5.	
I. Harnstoff durch Abdampfen	371,5	412	117	98	512	Milligrm.
II. Durch salpeters. Quecksilberoxyd .	372,5	412	116,8	98	512,75	„

Die bis jetzt als die besten anerkannten Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs sind die von Ragski und Bunsen; beide beruhen auf demselben Princip : auf der Ueberführung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak. Ragski bestimmt das Ammoniak in der Form von Platinsalmiak, Bunsen die Kohlensäure in der Form von kohlensaurem Baryt. Wenn man das in Ragski's Methode mitgefällte Kaliumplatinchlorid

in Rechnung nimmt, so geben beide Verfahrungsweisen sehr zuverlässige Resultate.

Die folgende Reihe von Versuchen, in welchen der Harnstoffgehalt von Menschenharn nach Ragski's Methode und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt wurde, dürfte darthun, dafs die letztere der ersteren nicht nachsteht.

20 CC. Harn von verschiedenen Individuen enthielten Harnstoff:

	I.	II.	III.	IV *).	
Bestimmt mittelst salpeters. Quecksilberoxyd . . .	450	360	450	508	Milligrm.
Nach Ragski's Methode .	446	350	457	508	„

Ich habe gefunden, dafs, wenn man Harn mit einer Mischung von salpetersaurem Baryt und Barytwasser fällt, den phosphor- und schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, den alkoholischen Auszug zur Trockne bringt und zum zweitenmal mit absolutem Alkohol erschöpft, dafs diese alkoholische Lösung ziemlich reinen Harnstoff enthält, der in farblosen Nadeln daraus krystallisirt. Es läfst sich dieser Weg benutzen, um Harnstoff ohne Fällung mit Salpetersäure direct aus dem Harn darzustellen, und es ist dieses Verfahren auch als eine Methode zur quantitativen Bestimmung nicht ganz schlecht, wie die folgenden Versuche darthun, zu welchen der nämliche Harn diente, in welchem der Harnstoff in den obigen Versuchen bestimmt worden war.

	In 20 CC. Harn				In 10 CC. Harn *)			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
Harnstoff durch Alkohol . .	428	326	439	503	223	219	198,5	Milligrm.
durch salpeters. Quecksilberoxyd .	450	360	450	508	225	220	200	„

*) Diese Bestimmungen sind von meinem Assistenten Herrn Dr. Mayer ausgeführt.

Die Löslichkeit des Kochsalzes im Alkohol wird übrigens durch den Harnstoff etwas vermehrt. Nach einem hierüber angestellten Versuch löst Alkohol aus einer Mischung von Kochsalz mit Harnstoff 1,0085 Grm. auf, welche aus 0,9785 Harnstoff und 0,030 Grm. Kochsalz bestanden. 100 Theile der gelösten Substanz enthielten hiernach 2,97 Kochsalz und 97,03 Harnstoff.

Ich habe zuletzt in Proben von Harn von verschiedenen Personen den Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt, und dann, um den Einflufs der andern Harnbestandtheile zu prüfen, denselben Harn mit abgewogenen Mengen von reinem Harnstoff versetzt und letzteren aufs neue bestimmt, und es zeigen die folgenden Resultate, dafs diese andern Bestandtheile auf die Bestimmung keinen Einflufs hatten.

10 CC. Harn enthielten :

	I.		II.		III.		
Harnstoff . . .	272	372	212	462	170	195	Milligrm. Harnstoff
Nach Zusatz von	100		250		25		
gab die neue Bestmmung . . .		373		464		196	„ „

In allen Versuchen mit der Titrirmethode wurde der Harn vorher mit einer Mischung von Barytwasser und salpetersaurem Baryt gefällt, eine Operation, die bei Anwendung des Verfahrens von Ragski unterlassen wurde.

Darstellung der zur Fällung des Harnstoffs im Harn dienenden Quecksilberlösung.

Man löst zuvörderst 4 Grm. reinen Harnstoff in Wasser auf und verdünnt mit so viel Wasser, dafs das Volum der Lösung genau 200 Kubikcentimeter beträgt (durch Lösen von 4 Grm. Harnstoff in 200 CC. Wasser würde man 201,75 CC. Flüssigkeit, also 1,75 CC. zuviel erhalten).

Von der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, welche zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn dient, sollen

20 CC. genau hinreichen, um den Harnstoff in 10 CC. der eben beschriebenen Harnstofflösung (worin 200 Milligrm. Harnstoff) genau anzuzeigen: 1 CC. derselben soll 10 Milligrm. Harnstoff entsprechen. Die Quecksilberlösung mufs zu diesem Zweck eine Quantität Quecksilberoxyd enthalten, welche hinreicht, um mit 100 Milligrm. Harnstoff die salpetersaure Verbindung mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd zu bilden, sodann einen kleinen Ueberschufs von Quecksilberoxyd, welcher dient, um die vollkommene Fällung des Harnstoffs anzuzeigen; so zwar, dafs bei der Hinzufügung des letzten Tropfens der 10 CC. Quecksilberlösung zu der Harnstofflösung, wenn einige Tropfen der Mischung mit kohlensaurer Natronlösung versetzt werden, eine deutliche gelbe Färbung wahrnehmbar ist.

Ich habe durch eine Reihe von Versuchen gefunden, dafs auf 100 Milligrm. Harnstoff, welche nach der Rechnung 720 Milligrm. Quecksilberoxyd (in der Form von salpetersauren Salz) bedürfen, 10 Kubikcentimeter der Quecksilberlösung 772 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten müssen, um auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd hervorzubringen. Jeder Kubikcentimeter der Flüssigkeit mufs also einen Ueberschufs von 5,2 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten. Am einfachsten erhält man die Probeflüssigkeit, wenn man reines metallisches Quecksilber in einem Becherglase in reiner Salpetersäure löst und unter öfterem Zusatz von etwas Salpetersäure in der Wärme erhält, bis man keine Spur mehr von salpetrigsauren Dämpfen entweichen sieht, sodann in demselben Gefäfs im Wasserbade zur Syrupdicke abdampft, und endlich mit so viel Wasser verdünnt, dafs in 100 CC. der verdünnten Flüssigkeit sich genau 7,140 Grm. Quecksilber befinden. Diefs geschieht, wenn man auf 100 Grm. Quecksilber (in salpetersaures Oxyd verwandelt) so viel Wasser zusetzt, dafs das Volum der Flüssigkeit 1400 CC. beträgt.

Wendet man zur Darstellung des salpetersauren Quecksilberoxyds krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul an, was wohl leichter rein und frei von fremden Metallen zu erhalten ist, als das metallische Quecksilber, und hat man eine concentrirte Lösung des Oxydsalzes von unbekanntem Gehalt, so mufs dieser Gehalt ausgemittelt und durch Zusatz von Wasser derselbe auf die angegebene Stärke verdünnt werden. Diefs geschieht mittelst der Seite 307 ff. beschriebenen Methode. Oder man verdünnt ein bekanntes Volum der concentrirten Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser, nimmt davon 10 CC. und bestimmt das darin enthaltene Quecksilberoxyd durch Fällung mit Aetzkali, oder in der Form von Schwefelquecksilber, indem man die Lösung mit Glaubersalzlösung vermischt und dann bis zur Zersetzung des niedergefallenen basisch-schwefelsauren Quecksilberoxyds Schwefelwasserstoff einleitet.

Vor der Anwendung zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn mufs die verdünnte Quecksilberlösung auf ihre Richtigkeit mittelst einer Lösung von reinem Harnstoff geprüft werden, und es dient dazu die im Eingang beschriebene Harnstofflösung, welche in 10 CC. 200 Milligrm. Harnstoff enthält.

Es ist zweckmäfsig bei der Verdünnung der concentrirten Quecksilberlösung, sie durch den Wasserzusatz nicht sogleich auf den berechneten Gehalt zu bringen, sondern etwas weniger Wasser zuzusetzen und dann mit der Harnstofflösung zu probiren und fertig zu machen.

Am besten verfährt man auf die Weise, dafs man 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung mit ihrem fünf- oder zehnfachen Volum Wasser, je nach ihrer Concentration, verdünnt, und in 10 CC. dieser verdünnten Lösung den Oxydgehalt mittelst phosphorsauren Natrons und der titrirten Kochsalzlösung annäherungsweise bestimmt.

Angenommen, man habe für 10 CC. der fünffach verdünnten Quecksilberlösung verbraucht 18,5 CC. Kochsalzlösung, so läfst sich hiernach der Wasserzusatz leicht berechnen.

Zu 10 CC. der concentrirten Lösung sollten 38,5 CC. Kochsalzlösung (entsprechend 772 Milligrm. Quecksilberoxyd) verbraucht werden, es sind dazu verbraucht worden 5 × 18,5 = 92,5 CC. Kochsalzlösung. Wenn man zu 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung 92,5 Kochsalzlösung brauchte, so hat man 4,16 CC. derselben genau nöthig für 38,5 CC. Kochsalzlösung. Wenn man also 416 Vol. der concentrirten Quecksilberlösung mischt mit 584 „ Wasser, so hat man
1000 Vol. einer verdünnten Lösung, von welcher 10 CC. genau 38,5 CC. Kochsalzlösung entsprechen.

Es ist nun, wie gesagt, zweckmäfsig, die berechnete Menge Wasser nicht ganz zuzusetzen, sondern etwas weniger. Man mifst sich nun 10 CC. der normalen Harnstofflösung ab, und setzt aus einem Tropfglas die annäherungsweise verdünnte Quecksilberlösung zu, bis ein paar Tropfen der Mischung auf einem Uhrglase mit kohlensaurer Natronlösung eine deutliche gelbe Färbung geben. Angenommen, man habe dazu 19,25 CC. der Quecksilberlösung gebraucht, so fügt man jetzt auf je 192,5 CC. der Lösung
7,5 Kubikcentimeter Wasser zu, und macht eine neue und
200,0
damit die letzte Probe. Wenn nach dem Zusatz von 20 CC. die Erscheinung der gelben Farbe deutlich ist, so kann die Quecksilberlösung zur Harnstoffbestimmung im Harn gebraucht werden.

Auf die richtige Beschaffenheit der Probeflüssigkeit mufs man alle Sorgfalt verwenden, da sie die Stelle einer Wage vertritt, mit der man, wenn sie einen Fehler hat, um so ungenauere Wägungen macht, je kleiner die Gewichtsunterschiede

sind, die man bestimmen will. Bei einer unrichtigen Wage kann man bei einer jeden Wägung dem Fehler begegnen, man kann genaue Wägungen damit machen; aber bei einer titrirten Flüssigkeit müssen die Correctionen vor dem Gebrauche gemacht werden. Das Volum der Flüssigkeit vermehrt die Mühe nicht, und es ist defshalb zweckmäfsig, sich möglichst grofse Mengen auf einmal vorzubereiten.

Der kleine Ueberschufs von Quecksilberoxyd in der Probeflüssigkeit ist gleich dem Zeiger der Wage, die gelbe Färbung der Ausschlag derselben, dessen Gröfse man sich genau merken mufs.

Die Probeflüssigkeit ist auf eine Harnstofflösung titrirt, welche 2 pC. Harnstoff enthält; 15 Kubikcentimeter dieser Harnstofflösung bedürfen zur Ausfällung des Harnstoffs und zur Anzeige der vollendeten Fällung 30 CC. Quecksilberlösung; man erhält 45 CC. Mischung, worin sich im Ganzen 30mal 5,2 = 156 Milligrm. freies Quecksilberoxyd befinden; jeder Kubikcentimeter enthält mithin 3,47 Milligrm. Quecksilberoxyd.

Wenn die 15 CC. Harnstofflösung 4 pC. Harnstoff enthalten und man setzt zu 15 CC. derselben 60 CC. Quecksilberlösung, so hat man zusammen 75 CC. Mischung, worin sich 312 Milligrm. Quecksilberoxyd befinden, in jedem Kubikcentimeter 4,16 Milligrm., demnach 0,69 Milligrm. Quecksilberoxyd mehr als erforderlich ist, um die ursprüngliche Färbung hervorzubringen.

Genaue Versuche haben gezeigt, dafs man bei Harnanalysen, wenn der Harnstoffgehalt zunimmt, einen Fehler begeht, welcher den Harnstoffgehalt verkleinert; in dem eben berührten Fall würde man bis zur Erscheinung der ursprünglichen Färbung nicht 60 CC., sondern nur 59,37 CC. Quecksilberlösung zusetzen. Um diesen Fehler zu beseitigen, müssen auf 15 CC. Harn für die Anzahl der Kubikcentimeter Queck-

silberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung gebraucht, der Mischung die halbe Anzahl Kubikcentimeter Wasser *vor der Probe mit kohlensaurem Natron* zugesetzt werden; verbraucht man z. B. 20 CC. mehr, so setzt man 10 CC. Wasser dazu. Man wird stets finden, dafs man nach dem Wasserzusatz einige Tropfen Quecksilberlösung zusetzen mufs, um die richtige Anzeige zu bekommen.

Aus denselben Gründen mufs man, wenn der Harnstoffgehalt des Harns nur 1 pC. beträgt, um die Probe zu haben, auf 15 CC. Harn nicht 15 CC. Quecksilberlösung, sondern 15,3 CC. zusetzen; um diesen Fehler, der den Gehalt vergröfsert, zu beseitigen, mufs man bei verdünnterem Harn für je 5 Kubikcentimeter Quecksilberlösung, die man weniger als 30 CC. verbraucht, von der Summe der verbrauchten Kubikcentimeter Quecksilberlösung 0,1 CC. abziehen. Verbraucht man also für 15 CC. Harn 25 CC. Quecksilberlösung, so ist der Gehalt, 249 Milligrm., ausgedrückt durch 24,9 CC. Quecksilberlösung etc.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn bereitet man sich zuvörderst eine Mischung von 2 Vol. Barytwasser mit 1 Vol. einer Auflösung von salpetersaurem Baryt, beide kalt gesättigt, und mischt 1 Volum dieser alkalischen Flüssigkeit mit 2 Vol. Harn. Man nimmt dazu am einfachsten einen kleinen Glascylinder von beliebigem Inhalt, den man zuerst mit Harn *zweimal* bis zum Ueberfliefsen füllt. Die Oeffnung des Cylinders wird jedesmal mit einer Glasplatte bedeckt, so dafs der Ueberschufs abfliefst; denselben Cylinder füllt man *einmal* in gleicher Weise mit der Barytlösung und giefst seinen Inhalt zu dem Harn in ein Becherglas; bei der Vermischung entsteht ein Niederschlag, den man abfiltrirt. Von der durchlaufenden Flüssigkeit mifst man für jede Analyse 15 CC. ab, welche 10 CC. Harn entsprechen.

Man läfst zu diesem Volum Harn, ohne vorher zu neutralisiren, aus einem Tropfglas die titrirte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds zufliefsen, unter beständigem Umrühren, und nimmt, wenn man keine Fällung (keine Verdickung der Flüssigkeit) mehr bemerkt, die Probe vor. Zu diesem Zweck schüttet man einige Tropfen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage aus dem Becherglase in ein Uhrglas und läfst von dem Rande des Uhrglases aus einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zufliefsen, am besten aus einer Kautschukpipette (siehe Mohr's Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, zweite Auflage, 1853, S. 397). Behält die Mischung nach einigen Minuten ihre weifse Farbe, so mufs der Zusatz von Quecksilberlösung vermehrt werden, und diefs so lange, bis bei einer neuen Probe aus dem Becherglas nach dem Zufliefsen mit dem kohlensauren Natron eine deutliche gelbe Färbung entsteht.

Man liest alsdann die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter ab und corrigirt die erhaltene Zahl je nach dem Gehalt des Harns auf die angegebene Weise.

Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs in kochsalzhaltigem Harn.

Eine Reihe von Versuchen hat dargethan, dafs der Kochsalzgehalt des Harns, wenn derselbe 1 bis 1½ pC. erreicht, auf die Bestimmung des Harnstoffs mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds einen Einflufs ausübt. Wenn man zu 10 CC. einer reinen Harnstofflösung 20 CC. der titrirten Quecksilberlösung zusetzt, so bringt kohlensaures Natron in dieser Mischung eine deutliche gelbe Färbung von gefälltem Quecksilberoxyd hervor; versetzt man jetzt die Mischung mit 100 bis 200 Milligrm. Kochsalz und nimmt die Probe von neuem vor, so bleibt die gelbe Färbung bei Zusatz des kohlensauren Natrons aus, und um dieselbe wieder zum Vorschein zu bringen

mufs man 1½ bis 2½ Kubikcentimeter der Quecksilberlösung mehr zusetzen; es fällt defshalb die Bestimmung um 15 bis 25 Milligrm. Harnstoff zu hoch aus.

Ganz dasselbe zeigt sich beim Harn; von den vielen Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, wähle ich, um diesen Einflufs sichtbar zu machen, die folgenden aus: In einer Portion Harn wurde zuerst der Kochsalzgehalt, sodann in einer gleichen Menge der Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt, diese Bestimmung wurde wiederholt mit einem gleichen Volum Harn nach Ausfällung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd; zuletzt wurde in derselben Menge Harn der Harnstoff nach Ragski's Methode ermittelt.

10 Kubikcentimeter Harn enthielten Milligramme Harnstoff:

	Kochsalz	Vor dem Ausfällen d. Chlors	Nach dem Ausfällen des Chlors	Nach Ragski's Methode
I.	145	245	225	223
II.	155	210	180	175
III.	135	245	225	225,5

In dem Versuch I gab die Probe 20 — in II 30 — in III 20 Milligrammen Harnstoff vor der Ausfällung des Chlors mehr an, als darin enthalten war. Bei einem Gehalt von mehr wie 2 pC. Kochsalz steigt dieser Fehler nicht mit dem Kochsalzgehalt, sondern er bleibt mit gewissen Schwankungen constant.

Es ist aus der Methode der Kochsalzbestimmung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds ersichtlich, dafs eine Kochsalz enthaltende Harnstofflösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht gefällt wird, und dafs nicht eher eine Fällung durch das salpetersaure Quecksilberoxyd entsteht, bis das Kochsalz vollständig in Sublimat übergeführt ist. In einer Lösung von 200 Milligrm. Harnstoff und 100 Milligrm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, welcher man 20 CC. Quecksilberlösung zusetzt, ist der Ueberschufs des Quecksilbersalzes,

welcher beim Zusatz von kohlensaurem Natron die gelbe Färbung gegeben haben würde, nicht in der Form von salpetersaurem Salz, sondern als Sublimat enthalten, und es ist offenbar, dafs die Aenderung der Anzeige durch die Bildung und Gegenwart des Sublimats verursacht wird. Anstatt 3,46 Milligrm. Quecksilberoxyd in der Form von salpetersaurem Salz, enthält die Mischung dieselbe Menge Oxyd in der Form von Sublimat.

Wenn man eine Lösung von Sublimat so weit mit Wasser verdünnt, dafs sie mit kohlensaurem Natron einen deutlichen braungelben Niederschlag von Quecksilberoxychlorid giebt, dann die nämliche Sublimatlösung mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt und dem kohlensaurem Natron hinzutropft, so bleibt die Mischung beider klar, es bildet sich kein Niederschlag, oder höchstens eine schwache weifsliche Trübung, aus der sich nach langem Stehen einzelne braungelbe Blättchen absetzen. In dieser Beschaffenheit befindet sich aber der Sublimatüberschufs in der Mischung der Harnstofflösung mit der Quecksilberlösung, sie enthält den gröfsten Theil der Salpetersäure der letzteren im freien Zustande.

Durch diese Salpetersäure wird ein Theil des kohlensauren Natrons in doppelt-kohlensaures Salz übergeführt, welches den Sublimat nicht fällt. Enthält die Mischung in Folge eines gröfseren Kochsalzgehaltes eine gröfsere Menge Sublimat, so ist die freiwerdende Kohlensäure nicht genügend, um die Fällung alles Quecksilberoxyds zu verhüten, es entsteht jetzt ein braungelber Niederschlag. Es scheint mir hierin der Grund zu liegen, warum die Anzeige der vollendeten Fällung des Harnstoffs durch die Gegenwart einer gewissen Quantität Kochsalz weiter hinausgerückt wird und warum die Grenze der Reaction sich nicht erweitert, wenn der Kochsalzgehalt zunimmt.

Bei einem Harn, welcher 1 bis $1\frac{1}{2}$ pC. Kochsalz enthält, kann man ohne weiteres, um die richtige Zahl der Milligrammen

Harnstoff in 10 CC. Harn zu erhalten, von der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Quecksilberlösung 2 Kubikcentimeter abziehen, und auch wenn der Kochsalzgehalt des Harns verschiedener Individuen in gewissen Grenzen wechselt, so sind die erhaltenen Unterschiede im Harnstoffgehalt dennoch richtig und vergleichbar mit einander; nur in der absoluten Quantität ist ein Fehler, welcher uncorrigirt 15 bis 20 Milligramme auf 10 CC. Harn ausmacht.

Bei Bestimmungen, in welchen es auf die absolute Quantität Harnstoff im Harn ankommt, mufs das Chlor im Harn entfernt, das Kochsalz in salpetersaures Natron verwandelt werden; diefs geschieht durch Ausfällung mittelst salpetersauren Silberoxyds. Zu diesem Zweck bereitet man sich eine Silberlösung aus 11,601 Grm. geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd, welche man in Wasser löst und so weit verdünnt, dafs das Volum der Lösung 400 CC. beträgt. 1 CC. enthält 29,01 Milligrm. salpetersaures Silberoxyd, entsprechend 10 Milligrm. Kochsalz.

Die Quecksilberlösung, deren Darstellung S. 301 u. f. sich angegeben findet, correspondirt mit dieser Silberlösung, beide zeigen beim Verbrauch von gleichem Volum einerlei Mengen Kochsalz an. Wenn man demnach 10 CC. Harn von der Quecksilberlösung 12,5 CC. zusetzen mufste bis zum Erscheinen der Trübung, so wird in dem gleichen Volum Harn durch Zusatz von 12,5 CC. Silberlösung das Chlor vollkommen ausgefällt und es bleibt kein Silber in Lösung.

Da man mittelst der Quecksilberlösung in einigen Secunden erfährt, wie viel Silberlösung man dem kochsalzhaltigen Harn zuzusetzen hat, um das Kochsalz zu beseitigen, so verliert diese Operation, welche sonst zeitraubend und mühsam ist, alle Unbequemlichkeit.

Angenommen, man habe zu 15 CC. des durch Barytlösung gefällten Harns (worin 10 CC. Harn) verbraucht

17,5 CC. Quecksilberlösung, so mifst man jetzt mit der
Pipette ab . . . . 30 CC. desselben Harns
und setzt . . . . 35 CC. Silberlösung zu; man
65 CC.

filtrirt ohne weiteres ab und nimmt von der durchlaufenden Flüssigkeit zur Probe stets die Hälfte der Summe der gemischten Flüssigkeit, also 32,5 CC., worin sich 10 CC. Harn befinden. Diese werden jetzt mit der titrirten Quecksilberlösung versetzt und der Harnstoff auf die beschriebene Weise mit Berücksichtigung der Verdünnung in Folge der hinzugesetzten Silberlösung (siehe S. 322) ermittelt.

Die vielen Versuche, welche die Herren Professoren Dr. Vogel und Dr. Bischoff, auf deren Veranlassung diese Methode entstanden ist, mit derselben angestellt haben, lassen keinen Zweifel über die Anwendbarkeit und Genauigkeit derselben zu. In der Beschreibung eines solchen Verfahrens liegen eine Menge Schwierigkeiten, welche in der Praxis als unbedeutend sich herausstellen, ja die Beschreibung an sich ist weit verwickelter, als die Ausführung.

Die grofse Einfachheit, welche die Methode der Harnstoff- und Chlorbestimmung im Harn gewonnen hat, verdankt sie wesentlich dem lebhaften Interesse, welches meine beiden ausgezeichneten Freunde meinen Versuchen widmeten; sie ist aus einer ganzen Reihe von Methoden hervorgegangen, von denen eine nach der andern, weniger wegen Mangel an Genauigkeit, als wegen der schwierigen Ausführung, verworfen wurde, und ich habe bei dieser Gelegenheit recht gesehen, wie wichtig und erforderlich es für den Zweck der Sache ist, wenn der Chemiker, wenn es sich darum handelt, ein physiologisches Problem zu lösen, nicht für sich, sondern im Verein mit einem Pathologen und Physiologen die Aufgabe bearbeitet.

Die Chemiker werden wahrnehmen, dafs in der Harnstoff-, Quecksilber- und Kochsalzbestimmung noch ein anderes nicht uninteressantes Problem gelöst ist, nämlich die Bestimmung in Gewichten, von Kochsalz, Quecksilber und Harnstoff, ohne dafs man hierzu eine Wage braucht. Das Paradoxe einer Gewichtsbestimmung ohne jemals zu wiegen verschwindet, wenn man sich erinnert, dafs eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung unveränderlich ein bestimmtes Gewicht Kochsalz enthält, und dafs man in 10 Kubikcentimetern, die man abmifst, genau 3,184 Grm. Kochsalz hat; mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt, bekommt man damit eine Kochsalzlösung, welche in einem Kubikcentimeter 10 Milligrm. oder 10,852 Milligrm. Kochsalz enthält; auf diese Lösungen läfst sich salpetersaures Quecksilberoxyd zur Chlor-, zur Quecksilber- und zur Harnstoffbestimmung titriren, ohne, wenn man es nicht will, weitere Instrumente als ein Tropfglas oder eine Pipette anzuwenden.

Ueber Azobenzid, Azoxybenzid und Seminaphtalidin;

nach *N. Zinin* *).

Azobenzid verwandelt sich bei Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit schwefliger Säure leicht in Benzidin; das fast unlösliche schwefelsaure Salz dieser Base schlägt sich dabei sogleich nieder. — Azoxybenzid verwandelt sich bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln leicht in Benzidin.

*) Petersb. Acad. Bull. X, 348.

Zinin erhielt das Seminaphtalidin durch wiederholte abwechselnde Krystallisation aus Weingeist und Wasser farblos. Die aus Weingeist anschiefsenden langen nadelförmigen Krystalle sind sehr glänzend. Das schwefelsaure Salz dieser Base ist in Wasser schwerer löslich, als die freie Base; es bildet weifse kleine schuppige Krystalle, in welchen 38,20 pC. Schwefelsäure gefunden wurden; nach der Formel $C_{10}H_5N$, HO, SO_3 berechnen sich 38,28 pC. Die kupferrothe Färbung der Base rührt von einer geringen Beimengung eines andern, bräunlichrothen, in Weingeist viel leichter löslichen Körpers her, welcher aus wässeriger Lösung in feinen matten Nadeln krystallisirt, die in einem Röhrchen erhitzt zu rother Flüssigkeit schmelzen und dann, ohne zu verpuffen, unter theilweiser Zersetzung destilliren.

Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten;

von Dr. *E. Frankland.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 17. Juni 1852.)

Unter obigem Titel beschrieb ich vor länger als drei Jahren einige vorläufige Versuche *), welche die Existenz gewisser organischer Verbindungen darthaten, die dem Kakodyl in hohem Grade analog sind, wie dieser Körper aus einem Metall — in einigen Fällen aus Phosphor — in Verbindung mit den Atomengruppen C_2H_3, C_4H_5, C_6H_7 u. s. w.

*) Diese Annalen LXXI, 213 und Journal of the Chemical Society, II, 297.

bestehen, und in vielen Beziehungen bemerkenswerth grofse Affinität zeigen. Ich stellte ihre Zusammensetzung fest, und untersuchte für zwei von diesen Körpern, die ich vorläufig als Zinkmethyl (C_2H_3Zn) und Zinkäthyl (C_4H_5Zn) bezeichnete, einige ihrer Reactionen. Aufserdem gab ich die Verfahrungsweise an, um ähnliche Verbindungen darzustellen, welche Zinn, Arsen und Phosphor enthalten; nämlich durch Einwirkung dieser Elemente auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale. Gestützt auf die Aehnlichkeit im Verhalten des Wasserstoffs und der Atomengruppen von der Form C_nH_{n+1} sprach ich damals die Ansicht aus, dafs die meisten, wenn nicht alle in folgender Zusammenstellung enthaltenen Verbindungen dargestellt werden können, unter welchen die mit einem Sternchen bezeichneten damals bereits bekannt waren :

Wasserstoff-Reihe	Methyl-Reihe	Aethyl-Reihe	Butyl-Reihe
Zn H	Zn (C_2H_3)*	Zn (C_4H_5)*	Zn (C_6H_7)
As H_3*	As $(C_2H_3)_3$*	As $(C_4H_5)_3$	As $(C_6H_7)_3$
Sb H_3*	Sb $(C_2H_3)_3$	Sb $(C_4H_5)_3$	Sb $(C_6H_7)_3$
P H_3*	P $(C_2H_3)_3$*	P $(C_4H_5)_3$	P $(C_6H_7)_3$

Valyl-Reihe	Amyl-Reihe	Phenyl-Reihe
Zn (C_8H_9)	Zn ($C_{10}H_{11}$)	Zn ($C_{12}H_5$)
As $(C_8H_9)_3$	As $(C_{10}H_{11})_3$	As $(C_{12}H_5)_3$
Sb $(C_8H_9)_3$	Sb $(C_{10}H_{11})_3$	Sb $(C_{12}H_5)_3$
P $(C_8H_9)_3$	P $(C_{10}H_{11})_3$	P $(C_{12}H_5)_3$.

In neuerer Zeit haben Löwig und Schweizer *) auf demselben Felde zu arbeiten begonnen, und eine von den Lücken in der vorhergehenden Tabelle ausgefüllt, indem sie

*) Diese Annalen LXXV, 315.

Stibäthyl durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Antimon und Kalium darstellten; dieselben Chemiker machten auch die Bildung ähnlicher Verbindungen wahrscheinlich, welche Methyl und Amyl an der Stelle des Aethyls und Wismuth und Phosphor an der Stelle des Antimons enthalten.

Ich habe meine Untersuchungen über die organischen Verbindungen, welche ein Metall enthalten und auf die oben angegebene Art sich bilden, fortgesetzt, und es ist mir geglückt, zu der obigen Zusammenstellung noch mehrere neue Glieder zuzufügen. In einer Reihe von Abhandlungen, deren erste hier vorliegt, beabsichtige ich, die Resultate meiner Forschungen über die Verbindungen dieser Reihe mitzutheilen.

Die wirksamen Kräfte, deren ich mich bisher behufs der Bildung dieser metallisch-organischen Verbindungen bediente, waren zwei : Wärme und Licht. In manchen Fällen kann jede von diesen angewendet werden, in andern bedingt nur Eine derselben die Bildung der gewünschten Verbindung, während seltener die Mitwirkung beider für diesen Zweck nöthig zu seyn scheint. Bei den Versuchen, wo Wärme angewendet wurde, liefs ich die Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren von etwa 12 Zoll Länge, ½ bis 1 Zoll Durchmesser und etwa ⅛ Zoll Glasdicke auf einander einwirken *). Um die gasförmigen Einwirkungsproducte in dem Zustand vollkommener Reinheit für die weitere Untersuchung zu erhalten, wurden die Röhren vor dem Zuschmelzen luftleer gemacht; sie wurden dann etwa zur Hälfte in ein Oelbad eingetaucht und auf die erforderliche Temperatur erwärmt. In den Fällen,

*) Eine genauere Beschreibung der Anfertigung und des Gebrauchs dieser Röhren findet sich in diesen Annalen, LXXI, 173.

wo der Einflufs des Lichts angewendet wurde, waren die Substanzen in Röhren von ganz ähnlichen Dimensionen eingeschmolzen, und wurden diese den, meistens durch einen 18zölligen parabolischen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen ausgesetzt, in dessen Focus die Röhren entweder geradezu oder, zur Absorption der Wärmestrahlen, mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd umgeben gebracht wurden. Auf diese Art konnten die Wärme und das Licht nach Belieben verstärkt oder vermindert werden, was für mehrere der Operationen sich als sehr vortheilhaft erwies.

Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl.

Werden Jodäthyl und metallisches Zinn entweder der Einwirkung der Wärme oder der des Lichts ausgesetzt, so löst sich das Zinn allmälig in der ätherischen Flüssigkeit, welche zuletzt zu einer Masse von beinahe farblosen Krystallen erstarrt. Diese Reaction wird am zweckmäfsigsten durch die Einwirkung des Lichts bewerkstelligt, und dabei ein Ueberschufs von Zinn, in Form von fein zerschnittener Zinnfolie, angewendet. Die Röhren, welche das Zinn und das Jodäthyl enthalten und zugeschmolzen sind, müssen in die Nähe des Brennpunkts eines grofsen parabolischen Hohlspiegels gebracht werden, und eine allzu starke Temperaturerhöhung ist, wenn nöthig, durch Eintauchen derselben in Wasser oder in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu verhüten. Wenn die Sonnenstrahlen nicht durch einen Brennspiegel concentrirt sind, oder die Röhren gar nur dem diffusen Tageslicht ausgesetzt werden, so wird die Bildung eines krystallinischen Körpers nicht bewirkt; eine Zeit von mehreren Wochen oder selbst Monaten wäre dann dafür nothwendig, dafs die chemische Einwirkung vollständig eintrete, welche bei Anwendung des Hohlspiegels in wenigen

sonnigen Tagen sich vollendet. Die Flüssigkeit nimmt allmälig eine strohgelbe Färbung an, aber das Festwerden derselben wird möglichst lange verhindert, indem man die Temperatur derselben um 20 bis 30° C. höher steigen läfst, als die der umgebenden Luft ist; so wird fast die ganze Menge des Jodäthyls mit dem Zinn vereinigt. Wenn Wärme an der Stelle des Lichts angewendet wird, um die Bildung der Verbindung einzuleiten, dürfen die Röhren nicht mehr als ¼ Zoll im Durchmesser haben und, um Explosionen möglichst zu vermeiden, nur zum vierten Theile mit Zinn und Jodäthyl gefüllt seyn; die Verbindung geht bei etwa 180° C. vor sich. Die Anwendung der Wärme ist defshalb viel weniger zweckmäfsig, als die des Lichts, um diese chemische Einwirkung einzuleiten, die durch das Licht eben so vollständig als durch die Wärme bewerkstelligt wird. Ich habe mich übrigens davon überzeugt, dafs die auf beide Arten sich ergebenden Resultate identisch sind.

Untersuchung der festen Producte.

Die feinen Enden der Röhren, in welchen Jodäthyl auf Zinn einwirkte, wurden unter schwefelkaliumhaltigem Wasser und einem mit derselben Flüssigkeit gefüllten Gefäfs *) geöffnet; die entweichenden Gase wurden für die eudiometrische Untersuchung aufgehoben. Das krystallinische Product wurde dann aus den Röhren herausgenommen, und, nachdem es zum Zweck der Verjagung des unverbunden gebliebenen Jodäthyls während weniger Minuten schwach erwärmt worden war, mit Alkohol erhitzt, in welchem sich die Krystalle rasch auflösten und nur eine kleine Menge eines hellrothen Rück-

*) Vergl. diese Annalen LXXI, 176 oder Journal of the Chemical Soc. II, 267.

stands liefsen, der als Zinnjodür erkannt wurde. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunsten lassen, wo sich bald eine reichliche Menge langer, nadelförmiger Krystalle ausschied; diese wurden von der Flüssigkeit getrennt, mit einer kleinen Menge verdünnten Weingeists gewaschen und durch Pressen zwischen Fliefspapier und zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergaben bei der Analyse folgende Resultate :

I. 1,6806 Grm. wurden beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak sogleich zersetzt, indem Jodammonium gebildet und das in der ursprünglichen Verbindung enthaltene Jod, wie ich weiter unten zeigen werde, durch Sauerstoff ersetzt wurde. Das so entstandene Oxyd, welches in Ammoniak fast ganz unlöslich ist, wog, auf einem tarirten Filter gesammelt und bei 100° getrocknet 0,7263 Grm. Durch siedende Salpetersäure zersetzt gab es 0,5811 Zinnoxyd. Die ammoniakalische Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 1,8418 Grm. Jodsilber. Nachdem das überschüssige salpetersaure Silberoxyd durch Salzsäure zersetzt worden war, wurde Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet; der hierbei sich bildende schwache Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet, geglüht und dem oben erwähnten Zinnoxyd zugesetzt, in dessen Gewicht er mit eingeschlossen ist.

II. 1,4254 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei vorn in der Verbrennungsröhre sich eine 2 Zoll lange Schichte metallisches Kupfer befand, 0,5858 Grm. Kohlensäure und 0,2975 Grm. Wasser.

III. 1,2209 Grm. gaben 0,5008 Grm. Kohlensäure und 0,2580 Grm. Wasser.

IV. 2,0980 Grm., in der bei I beschriebenen Weise behandelt, gaben 0,9218 Grm. von der Substanz, die durch die Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit gebildet wird, und daraus wurden 0,7239 Grm. Zinnoxyd erhalten. Die ammoniakalische Flüssigkeit gab, wie in I mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 2,2883 Grm. Jodsilber.

V. 0,9113 Grm. gaben 0,3735 Grm. Kohlensäure und 0,1908 Grm. Wasser *).

Diese Zahlen zeigen, dafs die krystallinische Substanz eine Verbindung aus 1 Atom Aethyl, 1 Atom Zinn und 1 Atom Jod ist. Die Formel C_4H_5SnJ erfordert folgende Procentgehalte :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	24	11,18	—	11,21	11,19	—	11,18
H_5	5	2,33	—	2,32	2,35	—	2,33
Sn	58,82	27,40	27,18	—	—	27,12	—
J	126,84	59,09	59,21	—	—	58,76	—
		100,00.					

Aus weiter unten zu entwickelnden Gründen schlage ich vor, diese Verbindung *Jod-Stannäthyl* zu nennen.

Das Jod-Stannäthyl krystallisirt in durchsichtigen, schwachstrohgelb gefärbten Nadeln, welche gerade rectanguläre Prismen oft von $\frac{1}{12}$ Zoll Breite und 2 bis 3 Zoll Länge sind. Sie sind leichtlöslich in Aether und in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Wasser; die wässerige Lösung wird beim Sieden zersetzt, indem Stannäthyl-Oxyd niedergeschlagen und Jodwasserstoff gebildet wird. Jod-

*) Die für die Analysen IV und V verwendete Substanz war durch die Wirkung von Licht, die für die andern Analysen verwendete Substanz durch die Wirkung von Wärme dargestellt worden.

Stannäthyl schmilzt bei 42° C. und siedet bei 240° unter theilweiser Zersetzung. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen eigenthümlichen stechenden Geruch, welcher etwas dem des flüchtigen Senföls gleicht, und die Augen und die Schleimhaut der Nase empfindlich reizt, namentlich wenn der Dampf des erhitzten Jod-Stannäthyls eingeathmet wurde. Doch kann diese Verbindung kaum als eine bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige bezeichnet werden, da einige Grains derselben wochenlang an der Luft liegen können, ohne dabei bemerkbar an Gewicht abzunehmen.

Stannäthyl-Oxyd. — In Berührung mit den Lösungen von Alkalien wird das Jod-Stannäthyl sofort zersetzt, unter Bildung von Stannäthyl-Oxyd und einem Jod-Alkalimetall. Bei Anwendung der Lösungen von Kali und Natron wird das Stannäthyl-Oxyd in einem Ueberschufs der ersteren aufgelöst, aber bei vorsichtiger Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit unverändert wieder ausgefällt. Bei Anwendung von Ammoniakflüssigkeit bleibt das Stannäthyl-Oxyd auch bei Zusatz eines Ueberschusses des Alkalis ungelöst; eine gewisse Menge des auf letztere Weise dargestellten Stannäthyl-Oxyds wurde während einiger Minuten mit überschüssigem Ammoniak erhitzt, auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser ausgewaschen bis alles Jodammonium entfernt war. Bei der Analyse ergab es die folgenden Resultate :

I. 0,3497 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3218 Grm. Kohlensäure und 0,1630 Grm. Wasser.

II. 0,7296 Grm. gaben nach der Zersetzung durch Salpetersäure und Glühen 0,5778 Grm. Zinnoxyd.

III. 0,9218 Grm. gaben ebenso behandelt 0,7239 Grm. Zinnoxyd.

Diese Zahlen stimmen genau mit der Formel

$$C_4H_5SnO.$$

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	24	25,05	25,09	—	—
H_5	5	5,22	5,18	—	—
Sn	58,82	61,39	—	62,25	61,73
O	8	8,34	—	—	—
		100,00.			

Die Analysen I und IV des Jod-Stannäthyls (S. 334 f.) zeigen auch deutlich die Umwandlung dieser Verbindung zu Stannäthyl-Oxyd, welche durch Ammoniak bewirkt wird; bei der Analyse I gaben 1,6806 Gramm Jod-Stannäthyl 0,7263 Stannäthyl-Oxyd, und bei der Analyse IV gaben 2,0980 Jod-Stannäthyl 0,9218 Stannäthyl-Oxyd. 100 Gewichtstheile Jod-Stannäthyl gaben hiernach an Stannäthyl-Oxyd :

gefunden		berechnet
I.	IV.	
43,22	43,93	44,64.

Die durch den Versuch erhaltenen Zahlen stimmen hinlänglich mit der theoretisch sich ergebenden, wenn man berücksichtigt, dafs das Stannäthyl-Oxyd keineswegs vollkommen unlöslich in einem Ueberschufs von Ammoniak ist.

Stannäthyl-Oxyd ist ein weifses amorphes Pulver, welches grofse Aehnlichkeit mit Zinnoxyd hat, aber specifisch leichter ist; es riecht eigenthümlich, schwach ätherartig, und schmeckt bitter; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren und fixen Alkalien. Mit Säuren bildet es Salze, die indefs meistens nur schwierig krystallisirbar sind; die mit starken Säuren gebildeten Salze reagiren sauer. Das salpetersaure Salz brennt ab, wenn es auf etwa 120° erhitzt wird, und bei höherer Temperatur wird es zu reinem Zinnoxyd. Die Salze des Stannäthyl-Oxyds verhalten sich gegen Reagentien den Zinnoxyd-Salzen so ähnlich, dafs beiderlei Salze nur schwierig von einander unterschieden werden können.

Schwefel-Stannäthyl. — Wird Schwefelwasserstoff durch eine saure Lösung eines Salzes von Stannäthyl-Oxyd geleitet, so bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher in verdünnten Säuren und Ammoniak unlöslich, aber in concentrirter Salzsäure, Lösungen der fixen Alkalien und der Schwefelalkalimetalle löslich ist. Aus seinen Lösungen in fixen Alkalien und Schwefelalkalimetallen wird er auf Zusatz einer Säure wieder unverändert gefällt. Ich habe diese Verbindung nicht analysirt, aber es kann kein Zweifel darüber seyn, dafs ihr die Formel C_4H_5SnS zukommt, und dafs ihre Bildung vor sich geht entsprechend der Gleichung

$$C_4H_5SnO + HS = C_4H_5SnS + HO.$$

Schwefel-Stannäthyl bildet ein weifses amorphes Pulver, welches stechend und ekelhaft, faulem Meerrettig ähnlich riecht; erhitzt schmilzt es unter Aufschäumen und Zersetzung, und stöfst dabei Dämpfe von unerträglichem Geruche aus. Mit Salpetersäure erhitzt wird es unter Bildung von Zinnoxyd zersetzt.

Chlor-Stannäthyl; C_4H_5SnCl. — Dieses Salz wird am besten dargestellt, indem man Stannäthyl-Oxyd in verdünnter Salzsäure auflöst; nach dem Abdampfen bei gelinder Wärme oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure krystallisirt die Chlorverbindung in langen farblosen Nadeln. Sie ist mit der Jodverbindung isomorph und gleicht dieser letztern in allen Beziehungen; doch ist sie flüchtiger und riecht defshalb intensiver stechend und stärker reizend, als die Jodverbindung.

Stannäthyl. — Wird ein Streifen Zink in eine Lösung eines Stannäthyl-Salzes (am besten in die von Chlor-Stannäthyl) eingetaucht, so bedeckt er sich rasch mit dicken öligen Tropfen von gelber Farbe, welche endlich von dem unteren Ende des Zinkstreifens abfliefsen und sich auf dem Boden des Gefäfses ansammeln. Die Bildung der ölartigen Flüssigkeit

wird durch die Mitwirkung gelinder Wärme wesentlich befördert. Das gelbe Oel wurde von der überschwimmenden Flüssigkeit mittelst einer Pipette getrennt, und wiederholt mit grofsen Mengen kalten Wassers gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

0,3150 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,3498 Grm. Kohlensäure und 0,1757 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen hinlänglich genau mit der Formel C_4H_5Sn, wenn man berücksichtigt, dafs das Stannäthyl, auf diese Art dargestellt, Spuren von unzersetztem Chlor-Stannäthyl enthält, welche ich selbst durch noch so lange fortgesetztes Waschen nicht entfernen konnte, und dafs das Stannäthyl nicht krystallisirbar ist und nicht unzersetzt destillirt werden kann. Diese Reinigungsmittel konnten somit nicht benutzt werden. Die nach obiger Formel sich berechnenden Zahlen sind, verglichen mit den gefundenen :

		berechnet	gefunden
C_4	24	27,32	26,95
H_5	5	5,69	5,51
Sn	58,82	66,99	—
		100,00.	

Die Abscheidung des Stannäthyls aus seiner Verbindung mit Chlor durch Zink wird demnach durch die einfache Gleichung dargestellt :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5SnCl \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} ZnCl \\ C_4H_5\,Sn. \end{matrix}\right.$$

Stannäthyl bildet bei dem gewöhnlichen Luftdruck eine dicke schwere ölige Flüssigkeit von gelber oder bräunlichgelber Farbe und einem aufserordentlich stechenden Geruch, welcher dem der Verbindungen desselben gleicht, aber viel stärker ist. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether. Bei etwa 150° kommt es ins Sieden,

eine gewisse Menge metallisches Zinn wird abgeschieden und eine farblose Flüssigkeit destillirt über, welche eigenthümlich riecht, eine beträchtliche Menge Zinn enthält und keine Neigung zeigt, sich mit Jod oder Brom zu verbinden. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Flüssigkeit habe ich noch nicht genauer ermittelt; es ist möglich, dafs sie die Verbindung Sn $(C_4H_5)_2$ enthält.

In Berührung mit der Luft zieht das Stannäthyl den Sauerstoff derselben rasch an, und verwandelt es sich in ein weifses Pulver, welches alle Eigenschaften des Stannäthyl-Oxyds zeigt. Die Chlor-, die Jod- und die Bromverbindung des Stannäthyls bilden sich augenblicklich bei Einwirkung von Chlor, Jod und Brom, oder den Wasserstoffsäuren derselben auf Stannäthyl; die beiden ersteren sind in jeder Beziehung identisch mit den oben beschriebenen Salzen. Ich habe die Bromverbindung analysirt, welche durch Zusatz einer alkoholischen Bromlösung zu einer alkoholischen Lösung von Stannäthyl, bis die Farbe des Broms nicht länger verschwand, dargestellt war; bei freiwilligem Verdunsten schied sich das Brom-Stannäthyl in langen weifsen Nadeln aus, welche in Ansehen und Eigenschaften dem Jod- und dem Chlor-Stannäthyl genau gleichen. Die Krystalle wurden zwischen Fliefspapier geprefst und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. 0,9730 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5108 Grm. Kohlensäure und 0,2582 Grm. Wasser. Diese Resultate stimmen sehr genau mit der Formel C_4H_5SnBr, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

	berechnet		gefunden
C_4	24	14,30	14,32
H_5	5	2,98	2,95
Sn	58,82	35,05	—
Br	80	47,67	—
	167,82	100,00.	

Es zeigt sich also, dafs Stannäthyl dem Kakodyl in seinen chemischen Eigenschaften vollkommen gleicht, da es sich direct mit den electronegativen Elementen vereinigt, und die Verbindungen, aus denen es abgeschieden wurde, wieder bilden kann.

Untersuchung der gasförmigen Producte.

Die Untersuchung der Gase, welche sich beim Oeffnen der Röhren, in denen Jodäthyl und Zinn der Einwirkung der Wärme ausgesetzt gewesen war, entwickelten und welche man über schwefelkaliumhaltigem Wasser 12 Stunden lang hatte stehen lassen, gab folgende Resultate.

Specifisches Gewicht :

Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons . . .	35,4712 Grm.
Temperatur des Zimmers	20°,8 C.
Barometerstand	761,2^{mm}
Höhe der inneren Quecksilbersäule	15,2^{mm}
Temperatur in der Wage	22°,6 C.
Gewicht des mit trockener Luft gefüllten Ballons	35,4703 Grm.
Temperatur in der Wage	22°,8 C.
Räumlicher Inhalt des Ballons	140,50 CC.

Aus diesen Daten berechnet sich das specifische Gewicht zu 1,0384.

Das übrige Gas wurde zu eudiometrischen Versuchen verwendet; folgende Zahlen wurden erhalten :

I. Im kurzen Eudiometer :

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1^{m} Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (trocken) .	143,4	21°,0 C.	16,3^{mm}	760,5^{mm}	99,09
nach Einwirkung von Schwefels. (trock.)	122,5	18°,2	37,0 „	754,7 „	82,42

II. Im Verbrennungs-Eudiometer.

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (feucht) .	110,3	18°,1 C.	570,7mm	755,2mm	17,48
nach Zusatz von Sauerstoff (feucht)	383,6	18°,3	274,7 „	755,7 „	167,31
nach der Explosion (feucht) . . .	326,9	18°,4	332,4 „	755,8 „	124,86
nach d. Absorption d. Kohlens. (trocken)	264,5	17°,0	398,3 „	760,7 „	90,23
nach Zusatz von Wasserstoff (trocken) .	592,5	17°,0	77,9 „	761,6 „	381,33
nach der Explosion (feucht) . . .	303,5	17°,7	355,9 „	762,7 „	111,64

Das Gas, welches von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt wurde, war in etwa einem gleichen Volum Alkohol löslich, bis auf einen sehr kleinen Rückstand von Stickgas, welches durch Diffusion durch das schwefelkaliumhaltige Wasser hindurch dem Gas beigemischt worden war. Das Gas konnte somit weder Wasserstoff noch Methylwasserstoff enthalten, und nach dem Resultat der obigen Verbrennung ist es Aethylwasserstoff, denn ich habe gezeigt, dafs 1 Volum Aethylwasserstoff 3,5 Volume Sauerstoff bei dem Verbrennen verzehrt und 2 Volume Kohlensäure bildet, Zahlenverhältnisse, welche fast ganz genau mit den oben erhaltenen übereinstimmen.

17,48 Volum des Gases, enthaltend 17,15 Volume brennbares Gas und 0,33 Volum Stickstoff, verzehrten 59,93 Volume Sauerstoff und bildeten 34,63 Volume Kohlensäure; mithin:

Volum des brennbaren Gases	Verzehrter Sauerstoff	Gebildete Kohlensäure
17,15	59,93	34,63
1	3,49	2,01.

Ferner stimmt das Gas nach allen seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz mit dem Aethylwasserstoff überein, der durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser gebildet wird.

Die Zusammensetzung des durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gases wurde bestimmt, indem ich ein bekanntes Volum des ursprünglichen Gasgemenges mit Sauerstoff detoniren liefs, und die Menge des hierbei verbrauchten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure bestimmte.

Die Bestimmung gab folgende Zahlen :

III.

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (feucht) .	122,0	19°,7 C.	563,0mm	764,2mm	20,95
nach Zusatz von Sauerstoff (feucht)	424,5	20°,0	240,4 „	764,3 „	200,33
nach der Explosion (feucht) . . .	363,5	20°,4	301,0 „	763,5 „	150,40
nach d. Absorption d. Kohlens. (trocken)	296,7	19°,7	366,4 „	760,4 „	109,03
nach Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	683,1	21°,7	4,0 „	760,8 „	478,89
nach der Explosion (feucht) . . .	368,6	21°,8	293,3 „	761,2 „	153,09

Hiernach verzehren 20,95 Volume, 20,62 Volume brennbares Gas enthaltend, 70,78 Volume Sauerstoff und bilden 41,37 Volume Kohlensäure. Da nun 20,62 Volume dieses Gases nach den Analysen I und II 17,10 Volume Aethylwasserstoff enthalten müssen, welche 59,85 Volume Sauerstoff zur Verbrennung nöthig haben und 34,20 Volume Kohlensäure bilden, — so ist es klar, dafs die Volume Sauerstoff, welche durch das durch rauchende Schwefelsäure absorbirbare Gas verzehrt,

und die Volume Kohlensäure, welche durch dasselbe gebildet werden, unter sich in folgenden Verhältnissen stehen:

Durch rauchende Schwefelsäure absorbirbares Gas	Verzehrter Sauerstoff	Gebildete Kohlensäure
3,52	10,93	7,17
1	3,10	2,03.

Das durch rauchende Schwefelsäure absorbirbare Gas ist somit ölbildendes Gas, von welchem 1 Volum 3 Volume Sauerstoff verzehrt und 2 Volume Kohlensäure bildet, Verhältnisse mit welchen die in obigem Versuch erhaltenen genügend übereinstimmen.

Die letzte Analyse kann auch zur Controle der Analysen I und II benutzt werden. Wenn wir das Volum des in dem ursprünglichen Gasgemenge enthaltenen Stickgases mit x bezeichnen, das des Aethylwasserstoffs mit y und das des ölbildenden Gases mit z, und ferner das Volum der gemischten Gase, des verzehrten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure mit A, B und C, so haben wir folgende Gleichungen:

$$x + y + z = A$$
$$\tfrac{7}{2}\, y + 3z = B$$
$$2y + 2z = C,$$

aus welchen sich folgende Werthe für x, y und z berechnen:

$$x = 0,27$$
$$y = 17,06$$
$$z = 3,62$$
$$20,95.$$

Die procentische Zusammensetzung des Gasgemenges, welches bei Einwirkung der Hitze auf Jodäthyl und Zinn entsteht, ist somit:

	I und II.	III.
Aethylwasserstoff	81,61	81,43
Oelbildendes Gas	16,82	17,28
Stickstoff	1,57	1,29
	100,00	100,00.

Dieses Resultat wird auch noch bestätigt durch die Bestimmung des specifischen Gewichts des Gasgemenges, wie sich aus folgender Rechnung ergiebt :

$$
\begin{array}{lrcl}
C_4H_5 . H & 81{,}61 \times 1{,}03652 & = & 84{,}590 \\
C_4H_4 & 16{,}82 \times 0{,}96742 & = & 16{,}272 \\
N & 1{,}57 \times 0{,}96740 & = & 1{,}519 \\
\hline
 & & & \frac{102{,}381}{100} = 1{,}02381
\end{array}
$$

Spec. Gewicht, durch den Versuch gefunden 1,0384.

Die Anwesenheit von Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas unter den Producten, welche durch Einwirkung von Wärme auf Jodäthyl und Zinn sich bilden, zeigt, dafs die eintretende Reaction nicht lediglich in der Verbindung des Zinns mit dem Jodäthyl besteht, sondern dafs ein Theil des Jodäthyls durch das Zinn zerlegt wird, unter Bildung von Jodzinn und Aethyl, welcher letztere Körper im Moment des Freiwerdens zu Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas zerfällt, eine Zersetzung, zu welcher das Radical Aethyl so geneigt ist.

$$
\left.\begin{array}{c} 2\ C_4H_5J \\ 2\ Sn \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_4H_5 . H \\ C_4H_4 \\ 2\ SnJ. \end{array}\right.
$$

Es wurde festgestellt, dafs Zinnjodür unter den festen Einwirkungsproducten enthalten war.

Der grofse Ueberschufs von Aethylwasserstoff, welchen die obige Analyse ergab, konnte seinen Grund haben entweder in der gröfseren Löslichkeit des ölbildenden Gases in Jodäthyl (da eine weitere beträchtliche Menge Gas sich aus der Röhre durch gelinde Erwärmung austreiben liefs), oder in der Gegenwart von Feuchtigkeit, welche zur Bildung von Zinnoxyjodid und Aethylwasserstoff Anlafs geben mufste :

$$
\left.\begin{array}{c} C_4H_5J \\ HO \\ 2\ Sn \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_4H_5 . H \\ SnO + SnJ. \end{array}\right.
$$

Beide Ursachen trugen wahrscheinlich dazu bei, dafs ein Ueberschufs von Aethylwasserstoff vorhanden war, aber die sehr kleine Menge gasförmiger Producte, verglichen mit der der festen, zeigt, dafs die Bildung der ersteren nur etwas zufälliges ist, und auf keine Weise die hauptsächlichste Reaction, nämlich die Bildung von Jod-Stannäthyl, hindert. Die Gase, welche durch die Einwirkung des Lichts auf Jodäthyl und Zinn gebildet werden, sind den durch die Einwirkung der Wärme gebildeten vollkommen ähnlich.

Stannmethyl oder Stannamyl bildet sich, wenn Jodmethyl oder Jodamyl in Berührung mit Zinn der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird; ihre Salze sind mit denen des Stannäthyls isomorph, aber ich habe die Untersuchung dieser Substanzen noch nicht vollendet.

Einwirkung von Zink auf Jodmethyl.

Wenn Jodmethyl und Zink in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von etwa 150° C. ausgesetzt werden, löst sich das Zink allmälig auf Entwicklung eines Gases, während eine Masse weifser Krystalle und eine farblose, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit nach wenigen Stunden die Stelle der ursprünglich angewendeten Substanzen einnehmen. Das Gas, welches sich beim Abbrechen der Spitze der vor dem Versuch luftleer gemachten Zersetzungsröhre entwickelte, wurde über schwefelkaliumhaltigem Wasser in der früher angegebenen Weise gesammelt und aufbewahrt. Ich werde auf dieses Gas, unter der Bezeichnung : Gas α, zurückkommen. Als der obere Theil der Zersetzungsröhre abgeschnitten und kaltes destillirtes Wasser auf die darin enthaltene leichtbewegliche Flüssigkeit und die weifse Krystallmasse, deren ich oben erwähnte, gegossen wurde, trat

eine äufserst heftige Einwirkung ein und eine mehrere Fufs hohe Flammensäule erhob sich augenblicklich von der Mündung der Röhre; bald wurde indefs die Einwirkung gemäfsigter, und nachdem ein Kork mit Gasleitungsrohr auf die Zersetzungsröhre aufgesetzt worden war, liefs sich das entweichende Gas, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben worden war, sammeln; das Sammeln und Aufbewahren dieses Gases, welches ich mit β bezeichnen will, geschah in einem ähnlichen Apparat, wie das des Gases α.

Zinkmethyl. — Durch einen vorläufigen Versuch war ermittelt worden, dafs das bei Oeffnung der Zersetzungsröhre sich entwickelnde Gas, ehe es mit Wasser in Berührung kam, einen höchst unerträglichen Geruch besafs, und dafs es in Berührung mit Sauerstoffgas mit einer grünlich-blauen Flamme und Entwicklung dichter weifser Dämpfe brannte. Würde eine Porcellanplatte in diese Flamme gehalten, so wurde diese augenblicklich mit einer schwarzen, von einem weifsen Ring umgebenen Ueberzug bedeckt; dieser schwarze Ueberzug löste sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und die Lösung erwies sich als Chlorzink enthaltend. Es war hiernach klar, dafs eine flüchtige oder gasförmige Zinkverbindung unter den Zersetzungsproducten vorhanden war, und hinsichtlich dieser ergab sich bald, dafs sie in der oben erwähnten leicht beweglichen Flüssigkeit enthalten war; denn als ich die Röhre umkehrte und einige wenige Tropfen der Flüssigkeit heraustreten liefs, entzündeten diese sich von selbst, sowie sie in Berührung mit der Luft kamen, und bildeten bei dieser Verbrennung grofse Mengen von Zinkoxyd. Um diese Flüssigkeit im reinen Zustand zu erhalten, wurde eine andere Röhre mit Jodmethyl und überschüssigem Zink gefüllt, und auf 150° bis 160° C. erwärmt, bis jede Spur von Jodmethyl zersetzt war. Durch Abbrechen der fein ausgezogenen Spitze der Röhre liefs ich das eingeschlossene

Gas entweichen, und der flüssige Inhalt wurde dann von dem festen durch Abdestilliren bei gelinder Wärme in einer Atmosphäre von trocknem Wasserstoffgas getrennt. Dies geschah mittelst des in Fig. II der Tafel abgebildeten Apparats.

A ist die Zersetzungsröhre, deren Spitze bei *a* unter einem stumpfen Winkel gebogen und mit dem Recipienten *B* mittelst des doppelt durchbohrten Korks *c* verbunden ist, welcher auch die kleine, an beiden Enden offene Röhre *b* enthält. Der Recipient *B* ist bei *F* so weit ausgezogen, daſs sein innerer Durchmesser auf etwa $\frac{1}{20}$ Zoll verringert ist, und dieses ausgezogene Ende steht mittelst einer Caoutchoucröhre mit dem Chlorcalciumrohr *C* in Verbindung, dessen anderes Ende mit einem gewöhnlichen Wasserstoffgas-Entwicklungsapparat *D* verbunden ist. *d* und *e* sind zwei kleine Glaskugeln zur Aufbewahrung der verdichteten Flüssigkeit. Ist der Apparat so weit vorgerichtet, so wird Wasserstoff in *D* entwickelt und bei dem Durchgang durch das Chlorcalciumrohr *C* vollkommen getrocknet; das Wasserstoffgas tritt dann bei *F* in den Recipienten *B*, iudem es die atmosphärische Luft durch die Röhre *b* austreibt. Hat das Gas so wenigstens während einer viertel Stunde den Apparat durchströmt, und ist jede Spur von Luft aus *B* und den Kugeln *d* und *e* durch Diffusion entfernt, so wird das Ende der Röhre *b* luftdicht verschlossen und zugleich die Gasentwicklung in *D* unterbrochen. Das ausgezogene Ende des Recipienten *B* wird dann bei *F* rasch abgeschmolzen. *B*, *d* und *e* bleiben mit reinem trockenem Wasserstoffgas gefüllt, und *A* mit einer Mischung von Gasen, welche frei von Sauerstoffgas ist, da jede Spur dieses letztern Körpers, welche hätte eindringen können, von dem Inhalt der Röhre *A* sogleich absorbirt worden wäre. *B* wird alsdann bis zum Halse in kaltes Wasser eingetaucht, und die Röhre *A* ihrer ganzen Länge nach mittelst einer Weingeistlampe gelinde erwärmt. Die leichtbewegliche

Flüssigkeit in *A* kommt bald ins Kochen und destillirt in den Recipienten *B* über; sobald die Destillation beendet und *A* erkaltet ist, wird das dünne Ende der letztern Röhre bei *a* mittelst eines Löthrohrs abgeschmolzen und luftdicht verschlossen. Der Recipient *B* wird dann aus dem Wasser genommen und getrocknet; die den Kugeln *d* und *e* anliegende Wandung wird erhitzt, um einen Theil des darin eingeschlossenen Gases durch die offenen Enden der Röhren bei *F* auszutreiben; bei nachheriger Abkühlung tritt eine gewisse Menge der Flüssigkeit in die Kugeln ein, welche abwechselnd erhitzt und abgekühlt werden, bis die ganze Menge der Flüssigkeit in ihnen enthalten ist und die an diesen Kugeln befindlichen Röhren mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Es ist von Wichtigkeit, dafs die ganze Menge der Flüssigkeit in die Kugeln gebracht wird, denn sonst entzündet sich die Flüssigkeit bei dem nachherigen Oeffnen des Recipienten *B*, und die dadurch erzeugte Hitze treibt die Flüssigkeit aus den Kugeln heraus und läfst den Versuch mifslingen. Der Kork *c* wird dann entfernt und die Kugeln *d* und *e* so schnell als möglich herausgenommen, und das untere Ende der daran befindlichen Röhren sofort vor dem Löthrohr zugeschmolzen. Da die Kugeln mit den Röhren schon vor Anstellung dieses Versuchs gewogen waren, giebt die Gewichtszunahme die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit an. Der Rückstand in *A* zeigte kaum noch Aufbrausen mit Wasser und bestand aus Jodzink, welches mit dem überschüssig angewendeten Zink gemengt war.

Ich habe die Zusammensetzung der auf die oben angegebene Art erhaltenen Flüssigkeit festgestellt, und bewiesen, dafs sie aus 1 Atom Zink und 1 Atom Methyl besteht. Folgende Versuche wurden in dieser Beziehung angestellt.

1) Eine der eben erwähnten Kugeln wurde unter einer umgestürzten Glocke geöffnet, welche mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser gefüllt war; der Inhalt der Kugel wurde

schnell zu Zinkoxydhydrat und einem permanenten Gas, welches bei der eudiometrischen Analyse folgende Resultate ergab :

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure brachte keine Volumverminderung hervor.

Das Gas war fast ganz unlöslich in absolutem Alkohol.

Eine Verbrennung im Eudiometer ergab folgende Zahlen:

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (feucht) .	122,5	18°,7 C.	602,2mm	747,8mm	14,86
nach Zusatz von Sauerstoff (feucht)	287,9	18°,7	418,4 „	747,6 „	84,39
nach der Explosion (feucht) . . .	232,1	18°,6	479,7 „	747,4 „	54,71
nach d. Absorption d. Kohlens. (trocken)	188,2	18°,6	519,4 „	747,5 „	40,19
nach Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	549,4	18°,4	162,7 „	747,6 „	301,04
nach der Explosion (feucht) . . .	425,7	18°,4	279,0 „	747,6 „	180,62

Volum des verbrannten Gases	Verzehrter Sauerstoff	Gebildete Kohlensäure
14,86	29,39	14,52
1	1,98	0,98.

Um zu ermitteln, ob das Gas nur eine einzige Verbindung oder ein Gasgemenge sey, und auch um das specifische Gewicht desselben zu bestimmen, untersuchte ich mittelst eines schon früher beschriebenen Apparats *) die Diffusionsverhältnisse desselben. Folgende Resultate wurden erhalten.

I. Im Diffusions-Eudiometer :

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (feucht) .	173,0	19°,0 C.	20,1mm	741,1mm	116,61

*) Diese Annalen LXXI, 196 oder Journ. of the Chem. Soc. II, 283.

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
nach der Diffusion (trocken) . . .	144,3	19°,2 C.	46,3mm	740,8mm	93,63

II. Bestimmung des Sauerstoffs im Gasrückstand.

Volum					
des angewendeten Gases (feucht) .	117,5	19°,3	53,1 „	740,6 „	75,44
nach d. Absorption d. Sauerst. (trocken)	101,2	17°,0	69,3 „	742,8 „	64,16

III. Verbrennung des nach der Absorption des Sauerstoffs bleibenden Gases:

Volum					
des angewendeten Gases (feucht) .	155,9	17°,3	558,7 „	743,3 „	24,91
nach Zusatz von Sauerst. (feucht) .	302,7	17°,7	399,0 „	744,0 „	93,78
nach der Explosion (feucht) . . .	270,2	17°,6	433,2 „	744,2 „	75,13
nach d. Absorption d. Kohlens. (trocken)	246,3	17°,8	458,7 „	744,7 „	66,13
nach Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	522,3	17°,9	182,4 „	745,1 „	275,80
nach der Explosion (feucht) . . .	349,5	18°,0	350,5 „	745,0 „	124,30

Das nach der Diffusion und der darauf bewirkten Sauerstoffabsorption zurückbleibende Gas enthielt somit in 24,91 Volumen 15,63 Volume Stickstoff und 9,28 Volume brennbares Gas, welches letztere eine einzelne Verbindung und nicht ein Gemenge war, da es nach der Diffusion eben so viel Sauerstoff verzehrte und eben so viel Kohlensäure bildete, als es vor der Diffusion that.

Volum des verbrannten Gases	Verzehrter Sauerstoff	Gebildete Kohlensäure
9,28	18,37	9,00
1	1,98	0,97.

Die unter I, II und III angegebenen Resultate zusammengenommen lassen ermitteln, welches Volum des Gases bei der Diffusion austrat und welches Luftvolum dagegen eintrat; diese Volume sind die folgenden :

Volum des ausgetretenen Gases 86,95
Volum der eingetretenen Luft 63,97.

Hieraus berechnet sich nach dem bekannten Diffusionsgesetz das specifische Gewicht des Gases zu 0,5413.

Dieses Gas ist somit Methylwasserstoff (leichter Kohlenwasserstoff), von welchem 1 Volum 2 Volume Sauerstoff verzehrt und 1 Volum Kohlensäure bildet, und dessen specifisches Gewicht = 0,5528 ist; Zahlen, welche fast genau mit den in obigen Versuchen erhaltenen übereinstimmen.

2) Ein in Cubikcentimeter getheiltes Glasgefäfs wurde mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser gefüllt, dem etwa 20 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden waren, und in einer flachen, dieselbe Flüssigkeit enthaltenden Glasschale umgestürzt. Die andere Kugel mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde dann in das umgestürzte Glasgefäfs gebracht und die Spitze des daran befindlichen Haarröhrchens gegen die Wandung des Gefäfses abgebrochen; das Wasser trat nun langsam zu der Flüssigkeit in der Kugel und eine ruhige Zersetzung erfolgte, indem das Zinkoxyd in dem Mafse, als es gebildet wurde, sich in der verdünnten Schwefelsäure löste und der Methylwasserstoff sich in dem umgestürzten Gefäfse ansammelte. Als die Zersetzung vollständig eingetreten war, wurde das Volum des Gases abgelesen und die Daten der üblichen Correctionen notirt, das graduirte Gefäfs ausgespült und entfernt, und die Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in der Glasschale nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volum mit kohlensaurem Kali behandelt, das Zink als basischkohlensaures Zinkoxyd ausgefällt und mit den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln als Zinkoxyd gewogen. Hierbei gaben

0,3109 Grm. der zu untersuchenden Flüssigkeit 0,2660 Grm. Zinkoxyd und 138,15 Cubikcentimeter trockenen Methylwasserstoff bei 0° und 760mm Druck, entsprechend 0,0930 Grm. Diese Zahlen stimmen genügend mit den sich nach der Formel C_2H_3Zn berechnenden, wenn wir bedenken, dafs jede Spur Sauerstoff, die zu der zu untersuchenden Flüssigkeit vor der Zersetzung derselben Zutritt fand, das Volum des Methylwasserstoffs mufste kleiner ausfallen lassen, und dafs auch die auflösende Wirkung der absperrenden Flüssigkeit einen Fehler in demselben Sinne verursachen mufste.

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Methyl	15	31,56	29,91
1 Aeq. Zink	32,52	68,44	68,67
	47,52	100,00	98,58.

Diese Verbindung, für welche ich die Bezeichnung *Zinkmethyl* vorschlage, besitzt folgende Eigenschaften. Sie ist eine farblose, durchsichtige und sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht und einen eigenthümlichen durchdringenden und unerträglichen Geruch besitzt; sie ist sehr flüchtig, doch konnte ich bis jetzt ihren Siedepunkt noch nicht genau bestimmen.

Zinkmethyl vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. a., und bildet Verbindungen, die nicht sehr beständig sind und deren Beschreibung ich mir für eine spätere Mittheilung vorbehalte. Seine Affinität zu dem Sauerstoff ist sogar gröfser als die des Kaliums; in Berührung mit atmosphärischer Luft entzündet es sich sogleich, brennt mit einer prächtigen grünlich-blauen Flamme und bildet weifse Wolken von Zinkoxyd; in Berührung mit reinem Sauerstoffgas brennt es mit Explosion, und die Gegenwart einer kleinen Menge seines Dampfs in entzündlichen Gasen theilt diesen die Eigenschaft mit, sich in Sauerstoffgas von selbst zu entzünden. In Wasser gebracht bewirkt das Zinkmethyl eine Zersetzung desselben

mit explosionsartiger Heftigkeit und Entwicklung von Hitze und Licht; wird diese Zersetzung gemäfsigt, so dafs jede stärkere Temperaturerhöhung vermieden wird, so sind Zinkoxyd und Methylwasserstoff die einzigen Zersetzungsproducte.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C_2H_3 \,.\, H \\ ZnO. \end{matrix}$$

Die aufserordentlich grofse Affinität des Zinkmethyls zu Sauerstoff, seine eigenthümliche Zusammensetzung und die Leichtigkeit, mit welcher es erhalten werden kann, — diese Eigenschaften werden es wohl oft zu Umwandlungen organischer Verbindungen anwenden lassen; es ist sehr wahrscheinlich, dafs durch seine Einwirkung Sauerstoff, Chlor u. a. sich Atom für Atom werden durch Methyl ersetzen lassen, und dafs so neue Reihen organischer Verbindungen werden erhalten und klarere Vorstellungen über die rationelle Zusammensetzung anderer gewonnen werden. Ich denke diese Richtung bei der Untersuchung der Zinkmethyl-Verbindungen und der entsprechenden, Aethyl und Amyl enthaltenden Substanzen weiter zu verfolgen.

Untersuchung des Gases a. — Eine Quantität dieses Gases, welche über schwefelkaliumhaltigem Wasser gestanden hatte bis alle Spuren von Jodmethyldampf absorbirt waren, wurde in einen passenden Glasballon behufs der Bestimmung des specifischen Gewichts gebracht. Folgende Zahlen wurden erhalten :

Temperatur des Zimmers	18°,6 C.
Barometerstand	754,2mm
Höhe der inneren Quecksilbersäule . .	15,2mm
Gewicht des Ballons mit Gas	35,4161 Grm.
Temperatur in der Wage	19°,6 C.
Gewicht des Ballons mit trockener Luft . .	35,4500 Grm.
Temperatur in der Wage	20°,2 C.
Räumlicher Inhalt des Ballons	140,51 CC.

Aus diesen Daten berechnet sich das specifische Gewicht zu 0,79598.

Die eudiometrische Analyse dieses Gases ergab folgende Resultate :

I. Im kurzen Eudiometer :

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (trocken) .	194,7	18°,6 C.	2,1mm	754,2mm	137,06
nach d. Einwirkung rauch. Schwefelsäure (trocken) .	194,8	18°,7	2,2 „	753,5 „	137,03
nach d. Wegnahme einer Probe z. Verbrennung (trock.)	153,8	19°,0	22,0 „	741,0 „	103,38
nach d. Einwirkung von Alkohol . .	82,0	18°,7	7,0 „	741,4 „	53,72

II. Im Verbrennungs-Eudiometer :

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (feucht) .	101,5	18°,9	621,7 „	752,4 „	10,86
nach Zusatz von Sauerst. (feucht) .	388,1	18°,6	311,7 „	752,0 „	154,20
nach der Explosion (feucht) . . .	354,6	18°,5	345,8 „	752,2 „	129,71
nach Absorption d. Kohlens. (trock.)	321,1	18°,3	376,9 „	752,0 „	112,88
nach Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	745,1	18°,7	0,8 „	751,1 „	523,19
nach d. Explosion (feucht) . . .	428,3	18°,7	274,1 „	750,5 „	184,54

III.

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (feucht) .	104,2	18°,8	619,2 „	750,5 „	11,23
nach Zusatz von Sauerst. (feucht)	371,2	18°,9	330,6 „	750,2 „	140,04
nach d. Explosion (feucht) . . .	335,0	18°,9	367,7 „	750,2 „	114,76

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
nach Absorption d. Kohlens. (trock.)	299,0	18°,2 C.	401,3mm	750,3mm	97,83
nach Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	707,0	18°,4	26,9 „	750,6 „	479,33
nach d. Explosion (feucht) . . .	431,6	18°,7	273,4 „	749,8 „	185,96

Die Analyse I beweist die Abwesenheit sämmtlicher Glieder aus der Familie des ölbildenden Gases, und auch dafs das Gasgemenge bestand aus

Gas, durch Alkohol absorbirbar . .	48,04
Gas, durch Alkohol nicht absorbirbar	51,96
	100,00.

Das Verhalten des mit Zink in Berührung befindlichen Jodäthyls und Jodamyls *) liefs mich erwarten, dafs die gasförmigen Producte der Zersetzung des Jodmethyls durch dasselbe Metall aus Methyl, Methylwasserstoff und dem ersten Glied der Reihe, welcher das ölbildende Gas angehört (Methylen) bestehen würden, aber aufser dem Beweis für die Abwesenheit dieses letztern Gases, welcher in dem Ausbleiben jeder Absorption durch rauchende Schwefelsäure liegt, zeigen auch die Analysen II und III die Unmöglichkeit, dafs Methylen ein Bestandtheil jenes Gasgemenges seyn könne. Denn bildet man drei Gleichungen, in welchen die Volume von Methyl, Methylwasserstoff und Methylen repräsentirt sind, so erhält man für das letztere Gas stets einen kleinen negativen Werth. Die Volume des Methyls und des Methylwasserstoffs werden mittelst der beiden folgenden Gleichungen leicht gefunden, in welchen das Volum des verbrennlichen Gases durch A, die durch Explosion mit überschüssigem Sauerstoffgas hervor-

*) Diese Annalen LXXI, 174 u. LXXIV, 43 oder Journal of the Chem. Soc. II, 265 und III, 30.

gebrachte Volumverminderung durch B, und die Volume Methyl und Methylwasserstoff durch x und y ausgedrückt sind (die durch die Explosion von Methyl mit überschüssigem Sauerstoffgas hervorgebrachte Volumsverminderung ist das 2,5fache von dem Volum des Methyls, die durch die Explosion von Methylwasserstoff hervorgebrachte das 2fache von dem Volum dieses Gases):

$$x + y = A$$
$$\tfrac{5}{2} x + 2 y = B.$$

Der Werth von x oder y ist somit ausgedrückt durch

$$x = 2 B - 4 A$$
$$y = 5 A - 2 B.$$

Nach der Analyse II war die durch Explosion von 10,88 Volumen des brennbaren Gases mit Sauerstoff hervorgebrachte Contraction = 24,49 Volumen, und bei der Analyse III ergaben 11,23 Volume des brennbaren Gases bei der Explosion eine Contraction von 25,28 Volumen. Hiernach ist, bei Zugrundelegung der vorhergehenden Gleichungen, die procentische Zusammensetzung des Gasgemenges:

	II.	III.	im Mittel
Methyl	50,18	50,22	50,20
Methylwasserstoff	49,82	49,78	49,80
	100,00	100,00	100,00.

Dieses Resultat findet Bestätigung durch die Einwirkung des Alkohols bei der Analyse I und auch durch die Bestimmung des specifischen Gewichts des Gasgemenges, welche sehr nahe mit dem übereinstimmt, das sich aus den gefundenen Zusammensetzungsverhältnissen ableitet, wie folgende Vergleichung zeigt:

Methyl	50,20 × 1,0365	=	52,0323
Methylwasserstoff	49,80 × 0,5528	=	27,5294
	100,00		79,5617

$$\frac{79{,}5617}{100.} = 0{,}795617$$

Specifisches Gewicht, durch den Versuch gefunden: 0,79598.

Der Ursprung des Methylwasserstoffs in dem eben besprochenen Gasgemenge ergiebt sich leicht, wenn die Flüchtigkeit des Zinkmethyls und das Verfahren, das Gas aufzusammeln, berücksichtigt werden; bei dem Oeffnen der Zersetzungsröhre unter Wasser war ein bedeutendes Aufbrausen wahrzunehmen, wo das sich entwickelnde Gas mit Wasser in Berührung kam, und da dies Aufbrausen von der Bildung eines flockigen Niederschlags von Zinkoxyd begleitet war, konnte es nur durch die Gegenwart des Dampfs von Zinkmethyl verursacht seyn, welcher bei der Berührung mit Wasser augenblicklich unter Bildung von Zinkoxyd und Methylwasserstoff zersetzt werden mufste.

Ich habe noch nicht versucht, das Methyl frei von einer Beimischung von Methylwasserstoff zu erhalten, zweifle indessen nicht daran, dafs bei Aufsammeln des aus der Zersetzungsröhre sich entwickelnden Gases über Quecksilber und Absorbiren des Zinkmethyl-Dampfes durch trockenes Jod das Methyl in reinem Zustand zurückbleiben würde. Es stimmt in seinen chemischen wie physikalischen Eigenschaften ganz mit demjenigen Methyl überein, welches Kolbe durch die Electrolyse der Essigsäure erhalten hatte.

Untersuchung des Gases β. — Dieses Gas — entwickelt bei der Einwirkung von Wasser auf die festen und flüssigen Producte der Zersetzung des Jodmethyls durch Zink — erwies sich, wie vorauszusehen war, als reiner Methylwasserstoff, entstanden durch die Zersetzung des Zinkmethyls, mit welchem der krystallinische Rückstand von Jodzink gesättigt war. Die eudiometrische Analyse ergab folgende Resultate:

I. Im kurzen Eudiometer :

Volum	Beob. Vol.	Temp.	Differenz d. Quecksilberstände	Barometerstand	Auf 0° u. 1m Druck red. Vol.
des angewendeten Gases (trocken)	168,9	18°,6 C.	3,6mm	750,2mm	118,05
nach d. Einwirkung rauch. Schwefelsäure (trocken) .	169,5	18°,7	3,7 „	749,8 „	118,35

1 Volum absoluten Alkohols absorbirte bei 19° C. und 732,6mm Druck 0,175 Volume dieses Gases.

II. Im Verbrennungseudiometer :

Volum					
des angewendeten Gases (feucht) .	126,7	18°,9	595,1 „	744,9 „	15,83
nach Zusatz von Sauerst. (feucht) .	344,9	18°,9	357,7 „	744,8 „	119,64
nach d. Explosion (feucht) . . .	295,9	18°,9	408,7 „	744,5 „	88,44
nach Absorption d. Kohlens. (trock.) .	260,7	18°,6	446,1 „	744,3 „	72,78
nach Zusatz v. Wasserstoff (trocken)	705,7	18°,5	24,6 „	741,3 „	473,66
nach der Explosion (feucht) . . .	513,0	18°,6	193,6 „	741,1 „	255,35

Diese Resultate stimmen sehr genau mit den für Methylwasserstoff sich ergebenden; 1 Volum des letzteren Gases braucht 2 Volume Sauerstoff zur Verbrennung und bildet 1 Volum Kohlensäure.

Volum des brennbaren Gases		Verzehrter Sauerstoff		Gebildete Kohlensäure
15,83		31,04		15,66
1	:	1,96	:	0,99.

Bei der Einwirkung von Zink auf Jodmethyl gehen also zwei von einander ganz verschiedene Zersetzungsprocesse vor sich : erstens Zersetzung des Jodmethyls durch Zink unter Bildung von Jodzink und Methyl :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3J \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ ZnJ \end{matrix}\right.$$

und zweitens die Zersetzung des Jodmethyls durch Zink unter Bildung von Jodzink und Zinkmethyl :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3J \\ 2\,Zn \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2H_3Zn \\ ZnJ. \end{matrix}\right.$$

Einwirkung von Zink auf Jodäthyl.

Zinkäthyl. — Das Zinkäthyl bildet sich unter ganz denselben Umständen, wie Zinkmethyl, indem man Jodäthyl an der Stelle von Jodmethyl anwendet; es ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht und einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch hat; es ist weniger flüchtig, als Zinkmethyl, und läfst sich nicht so leicht rein darstellen, da es eine kleine Quantität Aethylgas gelöst zurückhält; seine Affinitäten sind auch etwas schwächer als die des Zinkmethyls, und es entzündet sich an der Luft von selbst nur dann, wenn es in gröfseren Mengen derselben ausgesetzt wird. Läfst man es Sauerstoff langsam absorbiren, so bildet es ein weifses amorphes Oxyd; es verbindet sich auch direct mit Jod, Chlor und Brom. In Berührung mit Wasser wird es sogleich zu Zinkoxyd und Aethylwasserstoff zersetzt :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5\,.\,H \\ ZnO \end{matrix}\right.$$

Seine Formel mufs somit C_4H_5Zn seyn; ich behalte mir die vollständigere Beschreibung dieser und der folgenden Verbindung für eine künftige Mittheilung vor.

Einwirkung von Zink auf Jodamyl.

Zinkamyl. — Diese Verbindung entsteht, wenn Jodamyl durch Zink bei 180° C. zersetzt wird. Sie ist eine farblose

durchsichtige Flüssigkeit, welche in Berührung mit der Luft raucht, ohne sich dabei von selbst zu entzünden; durch Wasser wird sie zu Zinkoxyd und Amylwasserstoff zersetzt:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_{10}H_{11} . H \\ ZnO. \end{matrix}\right.$$

Dieser Umstand und die Analogie mit Zinkmethyl lassen keinen Zweifel, dafs dieser Verbindung die Formel $C_{10}H_{11}Zn$ zukommt.

Einwirkung von Quecksilber auf Jodmethyl im Licht.

Wenn Jodmethyl in Berührung mit metallischem Quecksilber dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so färbt es sich bald roth durch das Ausscheiden von Jod; nachdem das Aussetzen an das Licht einige Stunden hindurch gedauert hat, verschwindet diese Färbung und eine kleine Menge von gelbem Jodquecksilber setzt sich unten in der Flüssigkeit ab. Dauert die Einwirkung des Sonnenlichts während mehrerer Tage, so zeigt sich das Volum des Quecksilbers beträchtlich vermindert und weifse Krystalle beginnen sich an den Wandungen des Glasgefäfses abzusetzen; zuletzt, wenn die Einwirkung des Lichts etwa eine Woche hindurch stattgefunden hat, wird die Flüssigkeit zu einer farblosen krystallinischen Masse. Wird diese mit Aether behandelt, so löst sich die neue Verbindung auf, welche auf diese Art von dem metallischen Quecksilber und der kleinen Menge gleichzeitig gebildeten Jodquecksilbers getrennt werden kann. Nur sehr wenig Gas wird während der Bildung der weifsen krystallinischen Verbindung entwickelt. Bei freiwilligem Verdunsten gesteht die ätherische Lösung zu einer Masse kleiner farbloser krystallinischer Blättchen, welche nach dem Trocknen im luftleeren Raum bei der Analyse folgende Resultate ergaben.

I. 0,3170 Grm. gaben nach dem Auflösen in Alkohol und Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd 0,2142 Grm. Jodsilber.

II. 0,6205 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,0813 Grm. Kohlensäure und 0,0505 Wasser und 0,5960 Quecksilberjodür. Letzteres, von welchem eine geringe Menge sich zu metallischem Quecksilber und Jodid zersetzte, liefs sich als der Sublimat sammeln, der sich an dem vorderen Ende der Verbrennungsröhre auf die Strecke von einigen Zollen ansammelte; die Verbrennungsröhre war defshalb auf dieser Strecke leer gelassen worden und stand mit diesem Ende aus dem Verbrennungsofen hinlänglich weit heraus, und die Hitze wurde so regulirt, dafs kein Jodquecksilber in das Chlorcalciumrohr überging und doch auch kein Wasserdampf sich in der Verbrennungsröhre verdichten konnte. Als die Verbrennung zu Ende geführt war, wurde das Gewicht des mit Spuren von Jodid und metallischem Quecksilber gemischten Quecksilberjodürs so bestimmt, dafs der es enthaltende Theil der Verbrennungsröhre abgeschnitten und gewogen wurde, ehe und nachdem das Jodür daraus entfernt war. Die so erhaltenen Zahlen stimmen sehr genau mit der Formel $C_2 H_3 Hg J$, wie folgende Zusammenstellung zeigt *) :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_2	12	3,51	—	3,57
H_3	3	0,88	—	0,90
Hg	200	58,51	—	96,05 (Hg + J)
J	126,84	37,10	36,56	
	341,84	100,00		100,52.

*) Frankland setzt hier das Atomgewicht des Quecksilbers doppelt so grofs, als dies gewöhnlich geschieht. D. R.

Diese Verbindung besteht somit offenbar aus Jod und einer metallhaltigen organischen Substanz, die aus 1 Atom Methyl und 1 Atom Quecksilber zusammengesetzt ist, und für welche ich die Bezeichnung Quecksilbermethyl (*Hydrargyro-methylium*) vorschlage; jene Verbindung entsteht durch die Vereinigung von 1 Atom Quecksilber mit 1 Atom Jodmethyl unter dem Einflufs des Lichts :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3J \\ Hg \end{matrix}\right\} = C_2H_3HgJ.$$

Jod-Quecksilbermethyl ist ein weifser fester Körper, welcher in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich, in Aether und in Jodmethyl sehr leicht löslich sind; bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösungen werden die Krystalle unverändert wieder ausgeschieden. Jod-Quecksilbermethyl ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig, und stöfst einen schwachen, aber eigenthümlich unangenehmen Geruch aus, welcher eingeathmet auf dem Gaumen für mehrere Tage einen ekelerregenden Geschmack hinterläfst; bei 100° ist die Flüchtigkeit weit beträchtlicher, und die Krystalle verschwinden bei dieser Temperatur einem Luftstrom ausgesetzt schnell. Bei 143° schmilzt es und sublimirt es ohne Zersetzung, wobei es sich zu glänzenden und äufserst dünnen krystallinischen Blättchen verdichtet. In Berührung mit den fixen Alkalien und mit Ammoniak wird es in Quecksilbermethyl-Oxyd verwandelt, welches durch einen Ueberschufs dieser Reagentien wieder aufgelöst wird; aus diesen Lösungen fällt Schwefelammonium Schwefel-Quecksilbermethyl als einen schwach-gelblichen flockigen Niederschlag von eigenthümlichem und höchst unerträglichem Geruch. Ich habe die Reactionen dieser merkwürdigen Verbindung noch nicht weiter verfolgt, noch die Isolirung des Quecksilbermethyls versucht.

Eine entsprechende, Amyl enthaltende Verbindung wird, obwohl schwierig, unter ähnlichen Umständen erhalten, aber es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen eine solche darzustellen, welche Aethyl enthält, da das Jodäthyl, wie ich früher*) zeigte, im Sonnenlicht in Berührung mit Quecksilber Jodquecksilber und ein Gemenge von Aethyl, Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas giebt.

Ich habe auch einige vorläufige Versuche mit andern Metallen angestellt und finde, dafs die meisten von ihnen fähig sind, mit Methyl, Aethyl und Amyl in Verbindung zu treten; unter denjenigen, welche unter dem Einflufs des Lichts besonders leicht solche Verbindungen eingehen und interessante Resultate versprechen, nenne ich hier Arsen, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Cadmium. Ich hoffe bald die Resultate meiner Untersuchungen über diese Verbindungen mittheilen zu können.

So unvollkommen auch unsere Kenntnifs über die organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, noch erscheinen mag, möchte ich doch diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne auf einige Eigenthümlichkeiten in dem Verhalten dieser Verbindungen aufmerksam zu machen, welche wenigstens einiges Licht auf die rationelle Constitution derselben zu werfen versprechen, wenn sie nicht zu weit gehenden Aenderungen in unseren Ansichten über chemische Verbindungen im Allgemeinen und insbesondere die als gepaarte Verbindungen bezeichneten Anlafs geben dürften.

Dafs Stannäthyl, Zinkmethyl, Quecksilbermethyl u. a. dem Kakodyl vollkommen analog sind, kann nicht bezweifelt

*) Diese Annalen LXXVII, 221 oder Journal of the Chem. Society III, 331.

werden, da sie, wie dieser letztere Körper, sich direct mit den electronegativen Metalloïden vereinigen, unter Bildung von Salzen, aus denen in den meisten (wahrscheinlich in allen) Fällen die ursprüngliche Atomengruppe unverändert wieder ausgeschieden werden kann. Jede Ansicht, welche man sich über diese neuen Verbindungen bilden mag, mufs mithin nothwendig auch auf das Kakodyl ausgedehnt werden. Gewifs war die Entdeckung und Isolirung dieses sogenannten organischen Radicals durch Bunsen einer der wichtigsten Schritte in der Entwicklung der organischen Chemie, und der dadurch auf unsere theoretische Ansichten über die Constitution gewisser Klassen organischer Verbindungen ausgeübte Einflufs kann kaum hoch genug angeschlagen werden. Es war unmöglich, die auffallenden Züge in dem Verhalten dieses Körpers zu betrachten, ohne mit Befriedigung darin eine bemerkenswerthe Bestätigung der Theorie der organischen Radicale zu sehen, wie diese von Berzelius und von Liebig aufgestellt worden war.

Die Bildung des Kakodyls, sein Verhalten und seine Zersetzungsproducte haben eine Zeit lang nicht darüber in Zweifel gelassen, dafs Methyl darin fertig gebildet enthalten sey, und Kolbe *) hat in der Mittheilung seiner Ansichten über die sogenannten gepaarten Verbindungen vorgeschlagen, es als Arsen, das mit 2 Atomen Methyl gepaart sey, anzusehen $[(C_2H_3)_2\frown As]$. So lange das Kakodyl einen einzeln stehenden Fall einer metallhaltigen organischen Verbindung abgab, liefs sich diese Ansicht über seine rationelle Constitution kaum bestreiten, da dieselbe mit den für das Kakodyl bei seinen Verbindungen und Zersetzungen beobachteten Thatsachen in Einklang stand. Aber jetzt, wo wir mit den Eigenschaften

*) Diese Annalen LXXVI, 30 oder Journal of the Chemical Society III, 372.

und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt sind, zeigen sich Verhältnisse, die mir mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht zu streiten scheinen, wenn sie sie nicht als gänzlich unhaltbar nachweisen. Der eben erwähnten Theorie der gepaarten Radicale gemäfs müfsten das Kakodyl und die ihm verwandten Substanzen, so weit sie bis jetzt bekannt sind, folgendermafsen betrachtet werden :

Kakodyl	$(C_2H_3)_2{}^\frown As$
Kakodyloxyd . . .	$(C_2H_3)_2{}^\frown AsO$
Kakodylsäure . . .	$(C_2H_3)_2{}^\frown AsO_3$
Stannmethyl	$(C_2H_3)^\frown Sn$
Stannäthyl	$(C_4H_5)^\frown Sn$
Stannäthyl-Oxyd . .	$(C_4H_5)^\frown SnO$
Stannamyl	$(C_{10}H_{11})^\frown Sn$
Zinkmethyl	$(C_2H_3)^\frown Zn$
Zinkäthyl	$(C_4H_5)^\frown Zn$
Zinkamyl	$(C_{10}H_{11})^\frown Zn$
Stibäthin (Stibäthyl) .	$(C_4H_5)_3{}^\frown Sb$
Stibäthin-Oxyd . . .	$(C_4H_5)_3{}^\frown SbO_2$
Stibmethyl-Oxyd . .	$(C_2H_3)_4{}^\frown SbO$
Quecksilbermethyl .	$(C_2H_3)^\frown Hg$
Jod-Quecksilbermethyl	$(C_2H_3)^\frown HgJ.$

Es wird allgemein angenommen, dafs, wenn ein Körper zu einer gepaarten Verbindung wird, sein wesentlicher chemischer Character durch das Zutreten des Paarlings nicht geändert wird; so haben z. B. die Säuren $C_nH_nO_4$, welche durch die Paarung der Radicale C_nH_{n+1} mit Oxalsäure gebildet werden, dasselbe Neutralisationsvermögen, wie die ursprüngliche Oxalsäure. Nehmen wir also von den oben erwähnten metallhaltigen Verbindungen an, sie seyen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle, so liefse sich doch erwarten, das chemische Verhalten des Metalls zu Sauerstoff, Chlor, Schwefel u. a. werde unverändert seyn.

Ein Blick auf die Formeln dieser Verbindungen wird indefs hinreichen zu zeigen, dafs dies auch nicht entfernt der Fall ist. Es ist wahr, dafs das Kakodyl Kakodyloxyd und Kakodylsäure bildet, wovon das erstere dem etwas hypothetischen Arsensuboxyd entspricht, welches indefs, falls es wirklich existirt, keinen bestimmten basischen Character zu besitzen scheint; die letztere entspricht allerdings der arsenigen Säure. Aber keine der Arsensäure entsprechende Verbindung läfst sich darstellen, und doch kann man zur Erklärung dieses Umstands nicht geltend machen, dafs die Kakodylsäure durch kräftige Oxydationsmittel, wie sie zu höherer Oxydation nothwendig seyen, zerstört werde; concentrirte Salpetersäure kann über Kakodylsäure destillirt werden, ohne dafs die letztere im mindesten oxydirt oder zersetzt würde. Dieselbe Anomalie zeigt sich, und noch hervorstechender, bei dem Stannäthyl, welches sich, wenn wir es als gepaartes Radical betrachten wollten, mit Sauerstoff in wenigstens zwei Verhältnissen vereinigen müfste, um dem Zinnoxydul und dem Zinnoxyd entsprechende Verbindungen zu bilden; Stannäthyl oxydirt sich, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, leicht, und wird zu reinem Oxydul, aber diese Verbindung zeigt Nichts von dem mächtigen Bestreben, mit einem weiteren Aequivalent Sauerstoff sich zu vereinigen, welches für Zinnoxydul so characteristisch ist; ja sie kann sogar mit verdünnter Salpetersäure gekocht werden, ohne irgend höhere Oxydation zu zeigen. Es ist mir nicht geglückt, irgend ein höheres Oxyd als das oben beschriebene hervorzubringen; nur wenn die Atomengruppe gänzlich aus einander gebrochen und das Aethyl davon getrennt wird, kann das Zinn mit einem weiteren Aequivalent Sauerstoff vereinigt werden. Auch Stibäthyl vereinigt sich mit nicht mehr und mit nicht weniger als 2 Aequivalenten Sauerstoff, Schwefel, Jod u. a., und diese

Verbindungen entsprechen in keiner Weise den von dem einfachen Metall Antimon gebildeten.

Betrachtet man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberflächlichen Beobachter die im allgemeinen herrschende Symmetrie in diesen Formeln auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Aequivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet. So haben wir nach dem Aequivalentverhältnifs 1 : 3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3; PO_3, PH_3, PCl_3; SbO_3, SbH_3, $SbCl_3$; AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$ u. a., und nach dem Aequivalentverhältnifs 1 : 5 die Verbindungen NO_5, NH_4O, NH_4J; PO_5, PH_4J u. a. Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Uebereinstimmung in der Gruppirung der Atome aufstellen zu wollen, erhellt es aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, dafs eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmäfsigkeit herrscht, und dafs die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Character derselben, befriedigt wird. Es war vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmäfsigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches L a u r e n t und D u m a s zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, dafs die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben,

als bereits geschehen ist. Eine solche Annahme konnte nur zu einer Zeit gemacht werden, wo die Thatsachen, auf welche sie gegründet wurde, wenig zahlreich und unvollkommen bekannt waren, und so wie die Untersuchung der Substitutionserscheinungen fortschritt, wurde jene Annahme unhaltbar und die Fundamentalsätze der electrochemischen Theorie traten wieder hervor. Die Bildung und Untersuchung der organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, verspricht, eine Vermittlung zwischen beiden Theorieen bewirken zu helfen, welche so lange Zeit die Ansichten der Chemiker entzweiten und die allzu vorschnell als unverträglich mit einander betrachtet wurden; denn während es klar ist, dafs gewisse Typen von Verbindungsreihen existiren, ist es andererseits eben so klar, dafs die Natur einer von dem Originaltypus sich ableitenden Substanz wesentlich von dem electrochemischen Character der darin enthaltenen einzelnen Atome und nicht lediglich von der relativen Stellung dieser Atome abhängt.

Betrachten wir z. B. die durch Zink und Antimon gebildeten Verbindungen. Durch Vereinigung mit 1 Aequivalent Sauerstoff wird der electropositive Character des Zinks nahezu aufgehoben; nur durch die Einwirkung des in ungemein hohem Grade oxydirenden Wasserstoffhyperoxyds kann dieses Metall zu einem Hyperoxyd werden, welches sehr wenig beständig ist. Aber wenn Zink mit 1 Aequivalent Methyl oder Aethyl vereinigt ist, wird sein positiver Character durch die hinzutretende positive Atomengruppe erhöht, anstatt aufgehoben zu werden, und die Verbindung zeigt jetzt so ausgezeichnete Verwandtschaft zu electronegativen Elementen, dafs sie sich von selbst entzündet. — Antimonoxyd hat auch wenig Neigung, sich höher zu oxydiren, aber wenn die darin enthaltenen drei Atome Sauerstoff durch electropositives Aethyl

ersetzt werden, wie in dem Stibäthin, wird die Affinität so intensiv erhöht, wie dies bei diesem Körper der Fall ist.

Betrachten wir die sogenannten gepaarten organischen Radicale unter diesem Gesichtspunkt und nehmen wir die Sauerstoff-, Schwefel- oder Chlorverbindungen jedes Metalls als die drei Moleculartypen für die metallhaltigen organischen Substanzen, welche sich aus jenen ableiten durch Substitution einer organischen Atomengruppe an die Stelle von Sauerstoff, Schwefel u. s. w., so verschwinden die oben hervorgehobenen Anomalieen gänzlich, und wir erhalten folgende unorganische Typen und metallhaltige organische Derivate derselben :

Unorganische Typen	Metallhaltige organische Derivate	
$As \left\{ \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \right.$	$As \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right.$	Kakodyl
$As \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	$As \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ O \end{matrix} \right.$	Kakodyloxyd
$As \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	$As \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	Kakodylsäure
$Zn \; O$	$Zn \; (C_2H_3)$	Zinkmethyl
$Zn \left\{ \begin{matrix} O \\ O_x \end{matrix} \right.$	$Zn \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ O_x \end{matrix} \right.$	Zinkmethyl-Oxyd
$Sb \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	$Sb \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right.$	Stibäthin
$Sb \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	$Sb \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	Stibäthin-Oxyd
$Sb \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \right.$	$Sb \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ O \end{matrix} \right.$	Stibäthylium-Oxyd

Unorganische Typen	Metallhaltige organische Derivate
SnO	$Sn\,(C_4H_5)$ Stannäthyl
$Sn \begin{cases} O \\ O \end{cases}$	$Sn \begin{cases} C_4H_5 \\ O \end{cases}$ Stannäthyl-Oxyd
$Hg \begin{cases} J \\ J \end{cases}$	$Hg \begin{cases} C_2H_3 \\ J \end{cases}$ Jod-Quecksilbermethyl.

Die einzige Verbindung, welche mit dieser Betrachtungsweise nicht in Einklang steht, ist die Aethostibylsäure (Aethylstibylsäure), welche nach Löwig die Zusammensetzung $C_4H_5SbO_5$ hat; da indefs dieser Chemiker die fragliche Verbindung noch nicht vollständiger untersucht hat, so ist es möglich, dafs bei weiterer Forschung die jetzt noch vorhandene Anomalie in der Zusammensetzung sich befriedigend erledige.

Es ist klar, dafs die Aufstellung dieses Gesichtspunkts, die Constitution der metallhaltigen organischen Verbindungen zu betrachten, sie aus der Klasse der organischen Radicale herausnimmt und sie in die nächsten Beziehungen zu Ammoniak und den von Wurtz, Hofmann und P. Thénard untersuchten Basen bringt. In der That hat sich die nahe Analogie zwischen Stibäthin und Ammoniak, die zuerst von Gerhardt hervorgehoben würde, auf das Deutlichste herausgestellt durch das Verhalten des Stibäthins zu den Haloïdverbindungen des Methyls und Aethyls. Das Stibäthin giebt uns somit ein bemerkenswerthes Beispiel für die oben erwähnte Gesetzmäfsigkeit der Verbindungen nach symmetrischen Formeln, und zeigt, dafs die Bildung einer fünf-atomigen Gruppe aus einer, welche drei Atome enthält, bewirkt werden kann durch die Aneignung von zwei Atomen, die gleichen oder entgegengesetzten chemischen Charakter haben können. Dieser bemerkenswerthe Umstand veranlafst die Aufstellung folgender Fragen. Ist dies Verhalten auch den entsprechenden Verbindungen von Arsen, Phosphor und Stickstoff eigen,

und kann der Platz eines jeden der fünf Atome, mit welchen 1 Atom jedes der genannten Elemente zusammentreten kann, ebensowohl durch ein electropositives als durch ein electronegatives Element ausgefüllt werden? Diese für den Fortschritt unserer Kenntnisse über die organischen Basen und die damit zusammengehörigen Verbindungen so wichtige Frage kann nun nicht lange unbeantwortet bleiben.

Wenn die Gesichtspunkte, welche ich eben aufzustellen versuchte, sich bei künftigen Untersuchungen ebensowohl erproben als an den jetzt bekannten Thatsachen, müssen sie eine tief eingreifende Aenderung in der Nomenclatur der zahlreichen Verbindungen zur Folge haben, auf welche sie Anwendung finden. Ich habe indefs noch nicht versucht, dies neue Nomenclatursystem auch nur bei den neu entdeckten Substanzen in Anwendung zu bringen, die in dieser Abhandlung beschrieben wurden, da eine allzu rasche Aenderung dieser Art, aufser wenn unumgänglich nothwendig, immer nachtheilig ist. In Uebereinstimmung mit der hier aufgestellten Ansicht über die Constitution der metallhaltigen organischen Verbindungen dürfte der folgende Vorschlag zu ihrer Benennung wohl der passendste seyn :

Arsenverbindungen.

$(C_2H_3)_2$ As	Arsenbimethid.
$(C_2H_3)_2$ AsO	Arsenbimethoxyd.
$(C_2H_3)_2$ AsO_3	Bimetharsensäure.
$(C_2H_3)_2$ AsO_3+KO	Bimetharsensaures Kali.

Zinkverbindungen.

(C_2H_3) Zn	Zinkmethid.
(C_4H_5) Zn	Zinkäthid.
$(C_{10}H_{11})$ Zn	Zinkamylid.

Zinkverbindungen.

$(C_2H_3)\,Sn$	Zinnmethid.
$(C_2H_3)\,SnJ$	Zinnmethijodid.
$(C_4H_5)\,Sn$	Zinnäthid.
$(C_4H_5)\,SnO$	Zinnäthoxyd.
$(C_4H_5)\,SnCl$	Zinnäthochlorid.
$(C_4H_5)\,SnO\,.\,SO_3$	Schwefelsaures Zinnäthoxyd.
$(C_{10}H_{11})\,Sn$	Zinnamylid.
$(C_{10}H_{11})\,SnO$	Zinnamyloxyd.

Antimonverbindungen.

$(C_2H_3)_3\,Sb$	Antimontermethid.
$(C_2H_3)_4\,SbO$	Antimonquatromethoxyd.
$(C_4H_5)_3\,Sb$	Antimonteräthid.
$(C_4H_5)_3\,SbO_2$	Antimonteräthobioxyd.

Quecksilberverbindungen.

$(C_2H_3)\,Hg$	Quecksilbermethid.
$(C_2H_3)\,HgJ$	Quecksilbermethijodid.

Analyse des Wolkensteiner Mineralwassers;
von *A. Seyferth.*

In der Nähe des Bergstädtchens Wolkenstein, 6 Stunden von Chemnitz, entspringt aus dem Gneifs des Erzgebirges eine warme Quelle, die schon seit langer Zeit als Heilquelle benutzt wird. Die quellende Wassermenge ist bedeutend, sie kann jedoch wegen ungünstiger localer Verhältnisse nicht gemessen werden.

Die Temperatur dieser Quelle fand ich am 15. Juli 1852 um Mittag, bei 25°,5 Lufttemperatur, 31° C.

Das Wasser hat weder besonderen Geruch noch Geschmack; es reagirt schwach sauer von freier Kohlensäure,

keine Volumverminderung des liquiden Chlors bemerkbar, und als das Rohr wieder der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt wurde, vereinigte sich das liquide Chlor wieder allmälig mit dem Wasser zu krystallisirtem Hydrat.

Ich habe schon früher die Beobachtung mitgetheilt *), dafs sich bei der Darstellung von liquidem Schwefelwasserstoff, durch Zersetzung von Wasserstoff-Supersulfuret in einem zugeschmolzenen Rohr, zuweilen farblose Krystalle bilden, die beim Oeffnen des Rohrs augenblicklich unter Aufkochen verschwinden und ohne Zweifel ein Hydrat vom Schwefelwasserstoff sind. Ich habe unterdessen diese Verbindung wiederholt in so grofser Menge gebildet erhalten, dafs sie wie eine dünne Lage von Eis die ganze innere Wand des Rohrs bedeckte. Sie bildete sich in dieser Menge in zwei Röhren, in denen sich kein Schwefelwasserstoff liquid abgeschieden hatte, sondern nur Schwefel. Dagegen zeigte sich keine Spur davon, auch nicht bei 0°, in einem Rohr, in welches mit dem Wasserstoffsupersulfuret zugleich concentrirte Salzsäure eingeschlossen war, auf der sich später der condensirte Schwefelwasserstoff als getrennte Schicht abschied. Die Bedingung zur Bildung dieses Hydrats scheint also einfach die zu seyn, dafs man mit säurefreiem Wasserstoffsupersulfuret eine kleine Menge Wasser mit einschliefst und dieses dadurch unter dem Druck des condensirten Schwefelwasserstoffs, also unter einem Druck von 17 Atmosphären, mit diesem in Berührung bringt. Unter diesem Druck erhält sich dieses Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Taucht man aber das Rohr in Wasser von 30°, so entsteht in der krystallinischen Masse sogleich eine lebhafte Gasentwickelung und nach wenigen Augenblicken ist sie zu Wasser zergangen. Läfst man das Rohr wieder die gewöhnliche Lufttemperatur annehmen, so bildet sich die Verbindung sehr bald von Neuem und das Wasser erstarrt wieder zu krystallinischem Hydrat.

W.

*) Diese Annalen XXXIII, 125.

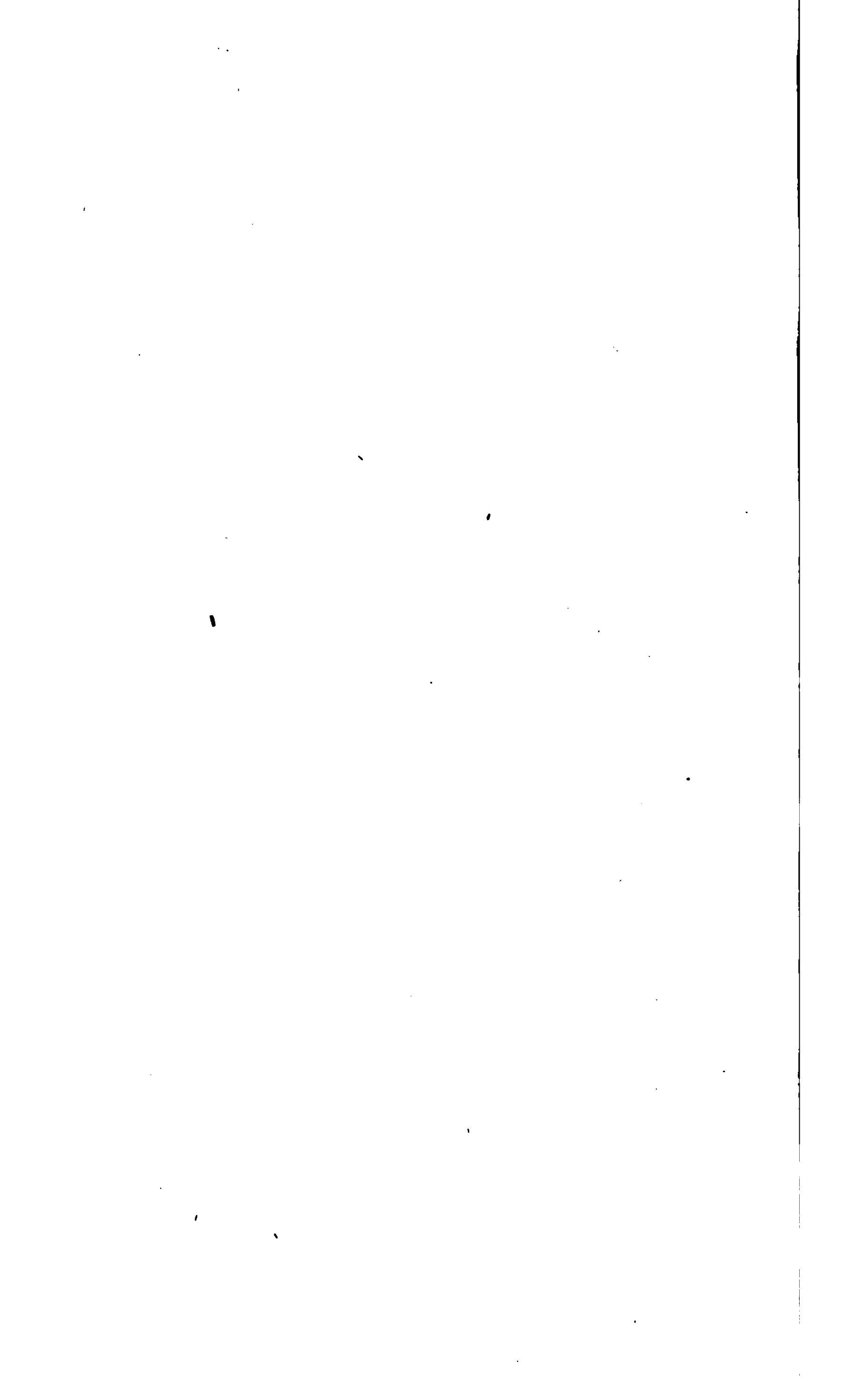
Ausgegeben den 12. März 1853.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.





k
g
e
e
f
C
D
B
Fig. II.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

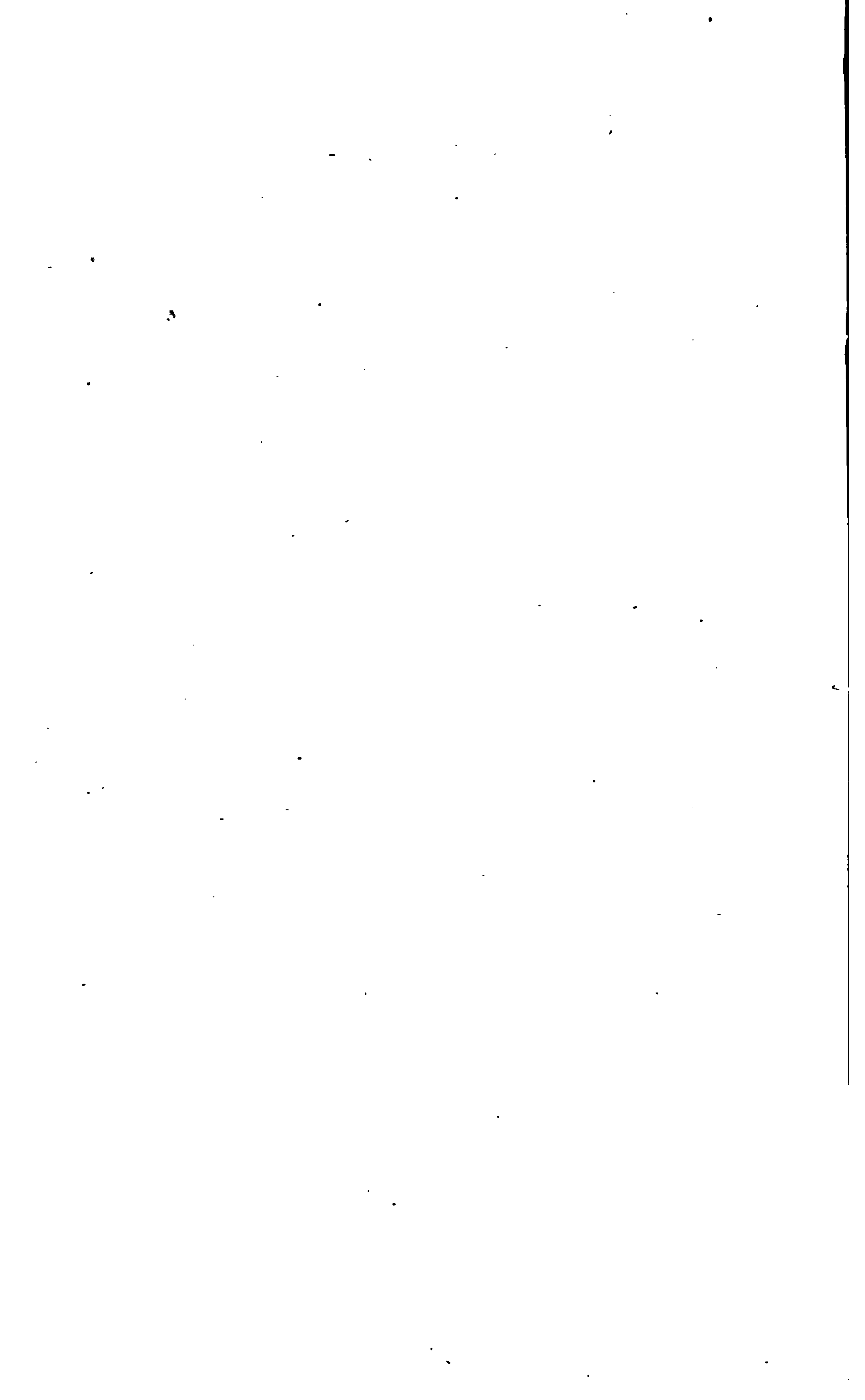
Neue Reihe. Band X.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1853.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXXVI.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1853.

Inhaltsanzeige des LXXXVI. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte; von H. Buff . .	1
Ueber das Selenäthyl; von C. A. Joy aus Boston	35
Analyse des Meteoreisens von Cosby's Creek; von C. A. Joy aus Boston	39
Beiträge zur Kenntnifs der in den Schwämmen enthaltenen Säuren; von P. Bolley	44
Vorläufige Notiz über ein jodhaltiges Mineralwasser; von Demselben	51
Beiträge zur analytischen Chemie; von W. Gibbs	52
Ueber die Gase, welche bei der Destillation des Zuckers sich bilden; von C. Völckel in Solothurn	63
Ueber die Producte der Destillation des Holzes; von Demselben . .	66
Ueber den Thierschit; von Justus Liebig	113
Beobachtung über das Phosphorsulfuret; von Dr. W. Wicke . .	115
Ueber Oxylizarinsäure (Purpurin); von H. Debus	117
Ueber das Gehirn des Neugeborenen; von J. Schlofsberger in Tübingen	119

Seite

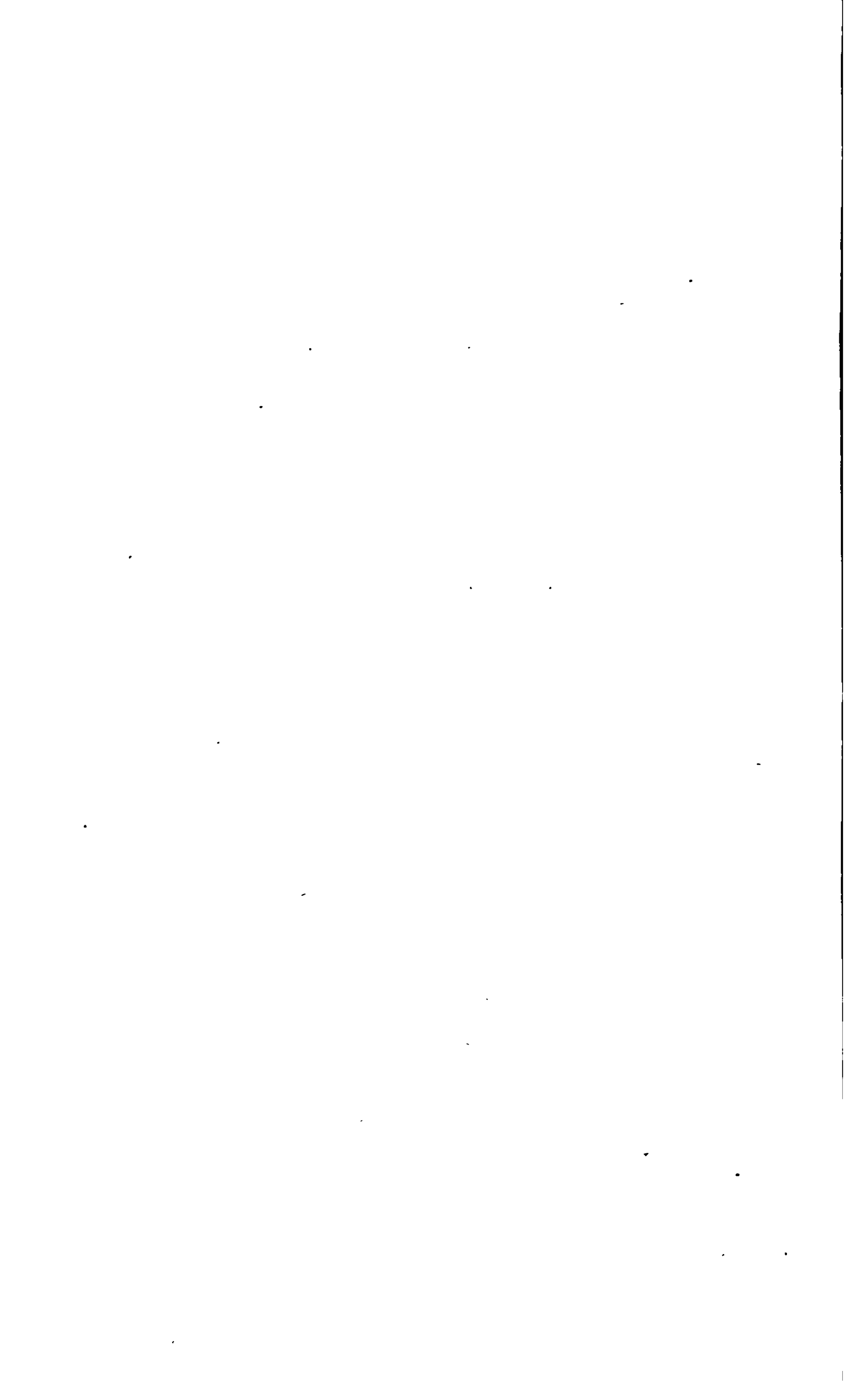
Ueber die rothe Färbung des Chinins durch Ferrocyankalium; von A. Vogel 122
Ueber Kynurensäure; von J. Liebig 125
Analyse eines vanadinhaltigen Eisensteins 127

Zweites Heft.

Ueber Verbesserungen im Titrirverfahren; von Dr. Mohr in Coblenz 129
Ueber Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilidsäure; von Dr. B. W. Gerland 143
Ueber chemische Verwandtschaft; von Dr. H. Debus 156
Ueber einige krystallinische Bestandtheile des Opiums; nach Th. Anderson 179
Analyse des Blättertellurs; von Ph. Schönlein 201
Versuche über die Wirkung des Tellurs auf den lebenden Organismus; von K. Hansen aus Norwegen 208
Ueber die scheinbare Flüchtigkeit der Phosphorsäure beim Verdampfen in saurer Lösung und die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf phosphorsaures Natron; von R. Fresenius 216
Notiz über das Kakodyl der Valeriansäure; nach W. Gibbs . . . 222
Ein Beitrag zur Kenntnifs des Kreosots und einiger seiner Zersetzungsproducte; von v. Gorup-Besanez 223
Ueber wasserfreie organische Säuren; von L. Chiozza 259

Drittes Heft.

	Seite
Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit; von R. Bunsen	265
Ueber ein Zersetzungsproduct des Teträthylammoniums; von Prof. Weltzien	292
Ueber die Richtung des durch Entladung angehäufter Reibungselectricität erregten Inductionsstroms; von H. Buff	293
Ueber die Natur des Fettes der Canthariden; von Dr. Göfsmann	317
Ueber die flüchtigen Oele des Buchenholz-Theers; von Dr. C. Völckel	331
Ueber die Palladamine; von Hugo Müller	341
Ueber die Auffindung des Schwefelkohlenstoffs; von A. Vogel	369
Vermischte Beobachtungen	371



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVI. Bandes erstes Heft.

Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahte;
von *H. Buff*.

Als Hülfsmittel, um die Stärke schwacher galvanischer Ströme zu bestimmen, benutzen die meisten Physiker gegenwärtig die Sinusbussole. Dieses Instrument verdankt seinen Ruf als Mefswerkzeug hauptsächlich den folgenden Eigenschaften. Seine Anwendung gründet sich auf ein mathematisch genaues Princip. Die Vergleichbarkeit seiner Angaben ist ganz unabhängig von der Gröfse und Gestalt der Magnetnadel, so wie von der Gestalt des Gewindes. Es ist daher erlaubt, grofse Nadeln anzuwenden und die Windungen denselben so nahe wie nur immer möglich zu bringen, ohne die freie Beweglichkeit zu hindern. Man kann sich der einfachen wie der astatischen Doppelnadel bedienen. Auch kommt unbeschadet der Vergleichbarkeit nicht das Geringste darauf an, ob die Ebene der Windungen mit der des Meridians der Nadel parallel geht. Mit einem Worte, Multiplicatoren aller Art können als Sinus-Bussolen gebraucht werden, wenn sie mit einem guten Theilkreise versehen sind, und wenn letzterer,

sey es in Folge seiner Einrichtung, oder durch die Art der Aufstellung, eine Drehung in der Horizontalebene gestattet.

Ungeachtet aller dieser grofsen Vorzüge ist die Anwendung der Sinusbussole durch zwei sehr wesentliche Unvollkommenheiten beschränkt. Die Anzeigen dieses Instrumentes lassen sich nicht unmittelbar ablesen, sondern erfordern stets die Anstellung eines Versuchs, was in häufigen Fällen die Messung erschwert, wo nicht unmöglich macht und, zumal bei Ablenkungen, welche 25 bis 30° übersteigen, zeitraubend ist. Sie erstrecken sich überdiefs, verglichen mit dem, was die Tangentenbussole leistet, auf keinen grofsen Umfang, im günstigsten Falle auf die Hälfte, bei den meisten Apparaten aber nur auf 30 bis 40° des Quadranten.

Die Tangentenbussole als Mefswerkzeug wird gleichwohl von einigen Physikern verworfen, weil ihre Angaben nicht mathematisch genau sind. Indessen hat Wilhelm Weber schon vor mehr als 10 Jahren gezeigt, dafs diese Ungenauigkeiten verschwindend klein werden, wenn die Länge der Nadel den vierten oder fünften Theil des kleinsten Durchmessers der Windungen nicht übersteigt *). Alles kommt also darauf an, dafs eine hinlänglich kurze Nadel in der Mitte des Multiplicatorgewindes aufgehängt werde.

Wenn es sich darum handelt, Ströme von sehr geringer Stärke zu messen, so müssen die Windungen der Nadel möglichst nahe gerückt werden. Um dessenungeachtet das von Weber festgestellte Verhältnifs einhalten zu können, versuchte ich die Länge der Nadel auf 5 Millimeter, bei 2,5 Mllm. Höhe und 2,5 Mllm. Breite, zu beschränken, und umgab dieselbe mit einem hohlen Kupfercylinder von nur 25 Mllm. lichter Weite, um welchen der Draht gewickelt wurde.

*) Pogg. Ann. LV, 32.

Da ein nach dieser Grundlage eingerichteter Apparat seit zwei Jahren, seitdem ich ihn benutze, sich mir als sehr brauchbar bewährt hat, so erlaube ich mir auf die Beschreibung desselben etwas ausführlicher einzugehen.

Der Kupfercylinder hat eine Länge von 60 Millimeter und ist aus einem Bleche von 1 Millimeter Dicke gebildet. Er trägt an den Enden und in der Mitte kreisförmige Scheiben von Kupfer von 100 Millimeter Durchmesser. Die beiden äuſseren haben jede eine Dicke von 3 Millimeter, die mittelste von 4 Millimeter. Die mittelste hat in der Richtung des Radius nach oben eine Oeffnung, welche, ohne den äuſseren Zusammenhang der Scheibe zu unterbrechen, weit genug ist, um die Nadel in die Mitte des Cylinders einlassen zu können. Der Raum zwischen den drei Scheiben ist mit Kupferdraht ausgefüllt. Cylinder und Scheiben sind deſshalb aus Kupferblech von bedeutender Stärke verfertigt worden, damit sie zugleich als ein wirksames Hülfsmittel dienen können, die Dauer der Schwingungen zu mäſsigen. Auch wurde dieser Zweck in sehr befriedigender Weise erreicht. Oberhalb des Multiplicatorgewindes trägt die Axe der Nadel einen wagerecht gestellten Glasfaden als Zeiger, dessen Länge durch den Durchmesser des Theilkreises (137,5 Millimeter) bestimmt ist. Die Spitze dieses Zeigers schwingt über einem horizontal gerichteten Spiegel, welcher während des Ablesens die richtige Stellung des Auges sichert.

Spiegel und Theilkreis sind, um sie vor Staub zu schützen, mit einer wagerechten Glasscheibe überdeckt. Ueber der Mitte der letzteren, welche durchbohrt ist, erhebt sich ein Glasrohr von geringer Weite, von dessen oberer Fassung ein 150 Millimeter langer Coconfaden herabhängt. Er trägt einen feinen Hacken, in welchen sich das bewegliche System der Nadel leicht einhängen läſst. Mittelst einer durch die Fassung des Rohrs gehenden Schraube kann er dann ohne Drehung so

weit gesenkt werden, als nöthig ist, um die Nadel in der Mitte der cylindrischen Höhlung einzustellen. Der Faden erlaubt aber auch eine Drehung um seine Längenrichtung, welche dazu dient, eine etwaige Spannung des Fadens durch Drehung aufzuheben. Ein schmaler Messingstreif, mit genau geradlinigter Kante, der den Theilkreis winkelrecht gegen den magnetischen Meridian in zwei ganz gleiche Hälften schneidet, bezeichnet durch eine geringe Vertiefung in der Mitte der geraden Linie den Mittelpunkt der Theilung.

Das Drahtgewinde besteht aus zwei neben einander herlaufenden Drähten, so dafs vier Enden, *A*, *B*, *C* und *D*, entstehen. Verbindet man *B* mit *C*, so bildet das ganze Gewinde einen einzigen langen Draht. Verbindet man *A* mit *C* und *B* mit *D*, so verkürzt sich dieser Draht auf die Hälfte seiner Länge und erhält einen doppelten Querschnitt.

Die vier Enden befinden sich am äufseren Umfange der Spule, indem die Drähte beider Abtheilungen durch eine kleine Oeffnung der mittelsten Scheibe unmittelbar über dem Kupfercylinder in Verbindung stehen. Es sind im Ganzen 18848 Windungen in 154 Lagen über einander. Von dem dazu verwendeten Kupferdrahte wiegt das Meter 0,2413 Grm. Sein Durchmesser beträgt 0,186 Millimeter. Durch die Seideüberspinnung vermehrt sich derselbe im Gewinde bis zu 0,3512 Millimeter. Die untersten 9806 Windungen in 68 Lagen sind mit ihren vier Enden *a*, *b*, *c* und *d* noch einmal besonders nach Aufsen geführt, und können auf diese Weise als Multiplicatorgewinde für sich benutzt werden. Sie können aber auch ganz aus dem Kreislauf eines Stroms, der bei *A* eindringt und bei *D* den Multiplicator verläfst, ausgeschlossen werden, indem man *a* mit *b* und *c* mit *d* leitend verbindet.

Durch diese Anordnung ist dasselbe Instrument geeignet, sehr mannichfaltigen Anforderungen zu genügen. Es ist mit drei Schraubenfüfsen versehen, um den Theilkreis horizontal

stellen und den Faden der Nadel in den Mittelpunct desselben richten zu können. Es steht auf einem Tische mit fester Unterlage, dessen Platte nach Art der Mefstische eine sanfte Drehung um den Mittelpunkt erlaubt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, dieses Galvanometer als Sinusbussole zu benutzen und beide Mefsverfahren zu vergleichen.

Bei der Kürze und Gestalt der Nadel, verglichen mit der Gröfse des Theilkreises, hat man begreiflich keine Sicherheit, dafs, wenn während der Ruhelage der ersteren die Spitze des Glasfadens auf den Nullpunkt der letzteren hinweist, die magnetische Axe der Nadel mit der Ebene des Multiplicatorringes genau gleichlaufend sey. Indessen überzeugte ich mich bald, dafs kleine Abweichungen von dem Parallelismus keinen Schaden bringen; und damit stimmt auch die theoretische Betrachtung überein.

Fig. 1.

Angenommen, es bedeute NS in nebenstehender Figur die Richtung der magnetischen Axe, und die Ebene des Multiplicators bilde damit einen Winkel $Nco = \varphi$, so wird die Wirkung des Erdmagnetismus parallel mit der Linie NS gehen, die magnetische Kraft des Stromes winkelrecht gegen die Linie $o\,w$ gerichtet seyn.

Durch einen Strom von der ablenkenden Kraft g werde die Nadel östlich um einen Winkel $Nca = \alpha$, westlich um einen Winkel $Ncb = \alpha'$ abgelenkt; so entstehen für die Bedingung des Gleichgewichts in diesen beiden Stellungen der Nadel die Gleichungen:

$$g \cos(\alpha - \varphi) = T \sin \alpha \qquad (1)$$

$$\text{und } g \cos(\alpha' + \varphi) = T \sin \alpha', \qquad (2)$$

in welchen T die Kraft des Erdmagnetismus bezeichnet.

Indem man die eine dieser Gleichungen durch die andere dividirt, fällt g und T weg. Man erhält dann nach den

nöthigen Einrichtungen und indem man Glied für Glied dieser Bedingungsgleichung mit sin α sin α' cos φ dividirt :

$$\cot \alpha' = \cot \alpha + 2 \operatorname{tng} \varphi.$$

Man erkennt aus dieser Gleichung, dafs aus der Beobachtung von α und α' der Winkel φ abgeleitet werden kann. So hat man es ganz in der Hand, eine Abweichung des Multiplicatorringes aus der Ebene des Meridians durch richtigere Stellung des Instrumentes zu verbessern. Kleine Abweichungen sind jedoch, wie schon oben bemerkt wurde, ganz unschädlich, wenn man die Vorsicht gebraucht, für jede Stromstärke die Ablenkung östlich und westlich zu messen, von beiden das Mittel und davon dann die Tangente zu nehmen.

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt :

$$g = T \frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha - \varphi)} = T \frac{\sin \alpha'}{\cos(\alpha' + \varphi)}.$$

Indem man setzt : $g = T \operatorname{tng} \frac{(\alpha + \alpha')}{2}$, nimmt man an, dafs

$$\frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha - \varphi)} = \frac{\sin \alpha'}{\cos(\alpha' + \varphi)} = \operatorname{tng} \frac{\alpha + \alpha'}{2}.$$

Diesen Gleichungen kann in aller Strenge zwar nur unter der Bedingung genügt werden, dafs $\alpha + \alpha' = 90^\circ$, folglich $\sin \alpha = \cos(\alpha - \varphi)$ und $\sin \alpha' = \cos(\alpha' + \varphi)$.

Ist $\alpha + \alpha' < 90^\circ$, so wird tng $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$ stets etwas kleiner seyn als $\frac{\sin \alpha}{\cos(\alpha - \varphi)}$. Ist dagegen $\alpha + \alpha' > 90^\circ$, so steigt der Näherungsausdruck tng $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$ über den streng richtigen Werth. Der hierdurch begangene Fehler beträgt jedoch zwischen 0 und 80° nicht mehr als den zehnten Theil einer Minute, wenn φ nicht mehr als einen Grad beträgt. Ist $\varphi = 2^\circ$, so kann erst bei 80° Ablenkung ein Fehler begangen werden, der bis zu $\frac{1}{2}$ Minute ansteigt. Ja selbst dann, wenn φ bis

zu 5° gehen sollte, geben die mittleren Ablenkungen zwischen 30 bis 60° immer noch richtige Resultate. Die Fehler, welche aufserhalb dieser Grenzen entstehen können, erheben sich nicht bis zum zehnten Theile eines Grades und fallen also immer noch unter die Grenze der Beobachtungsfehler, denn ich glaube nicht, dafs mittelst einer Magnetnadel, die an einem Seidenfaden aufgehängt ist, genauer als bis zu $\frac{1}{10}$ Grad gemessen werden kann, selbst wenn man die feinste Theilung und Nonius zu Hülfe nimmt.

Der Fehler, welcher begangen wird, indem man $g = \text{tng}\,\frac{\alpha + \alpha'}{2}$ setzt, läfst sich für den Fall, dafs $\varphi = 5°$, genau aus der folgenden Tabelle übersehen. Die Werthe von β sind gefunden worden, indem man $\frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha - \varphi)} = \text{tng}\,\beta$ gesetzt hat.

α	α'	β	$\frac{\alpha + \alpha'}{2}$
5°	4°55'5	4°58'9	4°57'8
10°	9°42'	9°53'7	9°51'
40°	36°12'	38° 7'3	38° 6'
60°	53° 3'	56°29'	56°31'5
70°	61°40'6	65°47'1	65°50'3
80°	70°38'6	75°16'5	75°19'3.

Um die kleine Magnetnadel in die Mitte des Multiplicatorgewindes zu bringen, suchte ich keine gröfsere Genauigkeit zu erstreben als diejenige, welche das Augenmafs giebt; denn die Angaben des Instrumentes verlieren nicht an ihrer Vergleichbarkeit, wenn der Mittelpunkt der Nadel nicht genau mit dem des Cylinders zusammenfällt, vorausgesetzt nur, dafs immer dieselbe Stellung beibehalten wird und die Nadel hinlänglich entfernt von den Windungen bleibt.

Man könnte vermuthen, dafs die Tangentenbussole die Anwendung einer astatischen Doppelnadel zulasse, natürlich immer unter der Anordnung, dafs der Abstand beider Nadeln von den Windungen wenigstens das 4- bis 5fache ihrer Länge betrage. Die Tangenten der Ablenkungen, die man unter dieser Voraussetzung erhält, hören jedoch auf, genau vergleichbare Ausdrücke der Stromstärken zu seyn. Denn bezeichnet man mit m das magnetische Moment der inneren Magnetnadel, mit m' das der äufseren, mit A und B zwei von der Anzahl, Gröfse und Stellung der Windungen gegen die Nadeln abhängige Constanten, so wird erhalten:

$$g\,(A\,m + B\,m')\cos\alpha = T\,(m - m')\sin\alpha$$

daher die Stromstärke $g = T\,\frac{m - m'}{A\,m + B\,m'}\,\operatorname{tng}\alpha.$

Die Stromstärke ist, wie man sieht, nur dann der Tangente des Ablenkungsbogens proportional zu setzen, wenn der Quotient $\frac{m - m'}{A\,m + B\,m'}$ einen bei allen Ablenkungen unveränderlichen Werth besitzt; eine Bedingung, welche nur in dem einzigen Falle stattfindet, wenn die Magnetaxen der Nadeln mit der Ebene des Multiplicatorringes bei jeder Ablenkung parallel laufen. Durchkreuzen sie sich dagegen, so wird in den Stahlnadeln, wie grofs auch ihre Coërcitivkraft seyn mag, durch jeden Strom, der durch die Windungen geht, die magnetische Vertheilung vermehrt, in zunehmendem Grade bei zunehmender Stromstärke. Die magnetischen Momente m und m' sind folglich keine beständigen Gröfsen. Sie verändern sich vielmehr mit jeder veränderten Stellung der Nadeln und zwar beide keineswegs in proportionaler Weise.

Da demnach eine erhöhte Empfindlichkeit des Instrumentes durch Anwendung der Doppelnadel, wenigstens in seiner Eigenschaft als Tangentenbussole, nicht erreichbar schien, so

suchte ich denselben Zweck durch eine möglichst grofse Anzahl Windungen zu erzielen.

Die Frage, wie viele Windungen mit Vortheil anwendbar sind, ist nicht ganz einfach, sobald es sich darum handelt, das Galvanometer gewissen Zwecken vorzugsweise anzupassen, und dabei von der verwendeten Drahtmasse so viel als nur immer möglich Nutzen zu ziehen.

Ich habe diese Frage durch Lösung der folgenden vier Aufgaben zu beantworten gesucht.

Fig. 2

Es sey $p\,q\,r\,s$ ein Durchschnitt der cylindrischen Höhlung des Ringes, in dessen Mittelpunkt m eine sehr kleine Magnetnadel schwingt, ferner $A\,B\,C\,D - p\,q\,r\,s$ ein Durchschnitt des mit Draht ausgefüllten Raums. Man setze den Radius $m\,a = r$, die halbe Cylinderlänge $a\,q = b$; die Linie $m\,d = y$; $m\,e = x$ also $m\,c = \sqrt{x^2 + y^2}$; $m\,b = \sqrt{x^2 + r^2}$.

Aufgabe 1. *Es ist die Wirkung eines beliebigen Kreisstroms, dessen Ebene die Axe m e winkelrecht durchschneidet und dessen Mittelpunkt in der Axe selbst liegt, zu bestimmen.*

Es bedeute J die Gröfse der magnetischen Kraft, welche ein Kreisstrom gegen den Punkt m für den Fall ausübt, dafs m zugleich den Kreismittelpunkt bildet und der Kreishalbmesser der Längeneinheit gleich ist. Man findet dann für jeden andern Kreisstrom in derselben Ebene, dessen Halbmesser $m\,d = y$, den Werth $q = \frac{J \cdot y}{y^2}$. Wird aber derselbe Kreis in irgend eine andere Ebene $c\,e$ verlegt, so dafs der Abstand seines Mittelpunktes von dem Punkte m beträgt:

$me = x$; so vermindert sich die Wirkung bis zu

$$\frac{J \,.\, y \,.\, \sin cme}{(mc)^2}.$$

Es ist $\sin cme = \frac{ce}{cm} = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}$; daher die gesuchte Wirkung im Allgemeinen:

$$q = \frac{J \,.\, y \,.\, y \,.}{(x^2+y^2)\sqrt{x^2+y^2}} = \frac{J\,y^2}{\sqrt{(x^2+y^2)^3}} \text{ *)}.$$

Beispiele: Man findet:

für $y = r$ und $x = 0$; $q = \frac{J}{r}$

für $y = r$ und $x = 2r$; $q = \frac{J}{15\,r}$

für $y = 4r$ und $x = 0$; $q = \frac{J}{4r}$

für $y = 4r$ und $x = 2r$; $q = \frac{J}{5{,}58\,r}$.

Da die engsten Windungen, bei zunehmendem Abstande von der Mitte, ihre Wirksamkeit so ausnehmend rasch vermindern, dafs denselben schon in dem Abstande $2\,r$ nur noch $\frac{1}{15}$ ihres anfänglichen Werthes bleibt, so versprach ich mir anfangs einen Gewinn davon, wenn der Schwingungsraum $pqrs$ der Nadel, anstatt cylindrisch, conisch nach aufsen sich erweiternd gewählt würde. Bei näherer Untersuchung ergab sich jedoch, dafs die Cylinderform immer noch die vortheilhafteste war. Denn wenn man die Wirkungen verschiedener Windungen von gleichem Abstande x, aber ungleichem Halbmesser, unter einander vergleicht, so zeigt sich bis zum Abstande $x = \frac{r}{\sqrt{2}}$ die gröfste Wirkung immer bei derjenigen, für welche $y = r$. Bei gröfseren Abständen ist

*) Pogg. Ann. LV, 27.

zwar für das Maximum der Wirkung y gröfser als r, in der Art jedoch, dafs der Umfang der Windung, also der Drahtverbrauch, fast in gleichem Verhältnisse mit der Wirksamkeit zugenommen hat.

Aufgabe 2. *Die Wirkung einer beliebigen Lage von Windungen auf den Punkt m ist zu bestimmen.*

Der allen Windungen gemeinschaftliche Halbmesser sey y, es bedeute ferner f den Querschnitt des Drahtes, folglich $\frac{J}{f}$ die magnetisch wirkende Kraft eines Kreisstroms vom Radius 1 und Querschnitte 1, so findet man die gesuchte Wirkung:

$$q = \int \frac{J}{f} \frac{y^2 \, dx}{\sqrt{(x^2+y^2)^3}} = \frac{J}{f} \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2}} + C.$$

Das Integral ist zu nehmen zwischen den Grenzen $x = 0$ bis zu $x = b$, innerhalb welchen die Constante den Werth 0 hat. Daher

$$q = \frac{J}{f} \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2}}.$$

Wenn sich die Windungen gleichmäfsig auf beiden Seiten des Mittelpunktes erstrecken, so verdoppelt sich die Wirkung und man erhält $q = \frac{J}{f} \frac{2x}{\sqrt{x^2+y^2}}$.

Zunächst ergiebt sich aus dieser Gleichung, dafs bei einer proportionalen Zunahme von x und y die Wirkung auf den Mittelpunkt von der Weite des Gewindes ganz unabhängig ist.

Setzt man $y = r$ und $x = r$, so wird $q = 1{,}4142 \frac{J}{f}$

für $y = r$ und $x = 2r$ wird $q = 1{,}7888 \frac{J}{f}$

für $y = r$ und $x = 3r$ wird $q = 1{,}8974 \frac{J}{f}$.

Bei einem Gewinde von wenigen Lagen übereinander nimmt also die Wirkung mit der Breite des Gewindes nur langsam zu. Nimmt man die Breite $= 3r$, so vergröfsert das zweite Drittel die Wirkung des ersten um wenig mehr als den vierten Theil, das letzte oder äufserste Drittel liefert nur einen Beitrag von $\frac{1}{18}$. Es ist daher fast zwecklos, die Windungen über die Grenze von $x = 2r$ auszubreiten.

Man setze $x = 2r$ und $y = 2r$, so wird $q = 1{,}4142 \frac{J}{f}$

$x = 2r$ und $y = 4r$, so wird $q = 0{,}8944 \frac{J}{f}$.

Oder, da mit der Gröfse von y die Umfänge verhältnifsmäfsig wachsen, man findet für gleiche Drahtlängen:

$$\text{wenn } y = r;\ q = 1{,}7888 \frac{J}{f}$$

$$y = 2r;\ q = 0{,}7071 \frac{J}{f}$$

$$y = 4r;\ q = 0{,}2236 \frac{J}{f}$$

$$y = 6r;\ q = 0{,}1054 \frac{J}{f}.$$

Ein und dieselbe Drahtmasse, und von demselben Strome durchflossen, äufsert in dem Abstande 2 weniger als die Hälfte, im Abstande 4 nur $\frac{1}{8}$, im Abstande 6 nur $\frac{1}{17}$ von der Wirkung, welche sie im Abstande 1 hervorbringt.

Aufgabe 3. *Es ist die Wirkung einer Anzahl Lagen, die mit dem Kreishalbmesser $y = r$ beginnen und bis zum Halbmesser $y = nr$ übereinandergewickelt sind, zu bestimmen.*

Da bei dieser Stellung der Aufgabe x als eine beständige Gröfse zu nehmen ist, so findet man:

$$q = \int \frac{J}{f} \frac{x\,dy}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{J}{f}\, x \log.\text{nat.} \left(y + \sqrt{y^2 + x^2}\right) + C.$$

Das Integral ist nach Voraussetzung von $y = r$ bis $y = n\,r$ zu nehmen, daher $C = -\frac{J}{f} x \,\text{l. n.}\left(r + \sqrt{x^2 + r^2}\right)$

und $q = \frac{J}{f} x \log.\text{nat.} \frac{y + \sqrt{y^2 + x^2}}{r + \sqrt{r^2 + x^2}}$.

Endlich, indem $x = b$ auf beiden Seiten vom Mittelpunkt aus genommen, $y = n\,r$ und anstatt des natürlichen der gemeine Logarithme gesetzt wird:

$$q = \frac{2{,}3 . J}{f} 2 . b . \log. \frac{n\,r + \sqrt{n^2 r^2 + b^2}}{r + \sqrt{r^2 + b^2}}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung läfst sich nun die Wirkung eines Multiplicatorgewindes auf eine kleine in dem Mittelpunkte aufgehängte Nadel berechnen, wenn die Abmessungen des Gewindes, so wie die Stromstärke J gegeben sind. Diese Wirkung kann für eine und dieselbe Kupfermasse, je nach der Gröfse von $n\,r$ und b, aufserordentlich verschieden ausfallen, erreicht aber bei einem gewissen Verhältnisse von $n\,r$ zu b einen gröfsten Werth.

Da eine allgemeine Bestimmung dieses Maximums zu keinem die Rechnung abkürzenden Ausdrucke führt, so habe ich mich begnügt, dasselbe nur für einige Fälle zu berechnen.

Die Masse von Kupferdraht, welche bei dem oben beschriebenen Instrumente den inneren, die Nadel zunächst umgebenden Theil des Multiplicators bildet, hat, als hohler Cylinder betrachtet, einen inneren Radius $r = 13{,}5$ Mllm., einen äufseren $n\,r = 2{,}5\,r$, eine Länge $2\,b = 4\,r$. Der cubische Inhalt ist hiernach:

$$2\,\pi\,r^2\,(n^2 - 1)\,b = 2\,\pi\,r^3 \times 10{,}5.$$

Die Hälfte dieser Drahtmenge ist auf der Ostseite, die andere Hälfte auf der Westseite der Nadel aufgewickelt. Wollte man, ohne die Drahtmasse zu verändern, für n und b andere Werthe nehmen, so würde für einen beliebig gewählten Werth

von n, derjenige von b nach der Gleichung $b = \frac{10{,}5 \,.\, r}{n^2 - 1}$ bestimmt werden müssen.

Indem man auf diese Weise nach und nach verschiedene einander entsprechende Werthe von n und b in die Gleichung von q substituirte, wurde das Maximum zwischen hinlänglich nahe Grenzen eingeschlossen.

Auf demselben Wege sind dann auch die Maxima für die Drahtmassen $2 \,.\, 15 \pi r^3$; $2 \,.\, 30 \pi r^3$ und $2 \,.\, 60 \pi r^3$ ausgemittelt worden.

Die Resultate sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt. Einige andere von den Maximas entfernter liegende Bestimmungen sind zugefügt, um den Nutzen einer wenigstens annähernd richtigen Construction um so deutlicher hervortreten zu lassen.

Drahtmasse	n	b	Verhältnifs der Wirkung
$10{,}5 \times 2 \pi r^3$	2,5	$2\, r$	0,4920
	2,75	$1{,}6\, r$	0,5004
	3	$1{,}312\, r$	0,4913
$15 \times 2 \pi r^3$	2	$5\, r$	0,4187
	2,5	$2{,}857 \,.\, r$	0,5545
	3	$1{,}875 \,.\, r$	0,6011
	3,1	$1{,}742 \,.\, r$	0,6007
	3,5	$1{,}333 \,.\, r$	0,5774
	4	$1{,}000 \,.\, r$	0,5270
$30 \times 2 \pi r^3$	3	$3{,}750 \,.\, r$	0,7639
	3,5	$2{,}666 \,.\, r$	0,8330
	3,8	$2{,}232 \,.\, r$	0,8415
	4	$2{,}000 \,.\, r$	0,8360
	5	$1{,}250 \,.\, r$	0,7394
$60 \times 2 \pi r^3$	4	$4{,}000 \,.\, r$	1,1011
	4,8	$2{,}722 \,.\, r$	1,1503
	5	$2{,}500 \,.\, r$	1,1438.

Was beim Anblick dieser Tabelle sogleich auffällt, ist die langsame Zunahme der Wirkung bei vergröfserter Drahtmasse. Um z. B., von der Drahtmenge $10{,}5 \times 2\pi r^3$ ausgehend, durch Vermehrung der Windungen die doppelte Wirkung zu erhalten, mufs die 5- bis 6 fache Kupfermasse verwendet werden. Der Nutzen so grofser Drahtmengen ist also selbst in dem Falle sehr gering, wenn electrische Ketten untersucht werden sollen, deren Leitungswiderstand an und für sich schon so bedeutend ist, dafs derselbe durch Zusatz eines langen Kupferdrahts nur wenig verändert werden kann.

Die ganze Drahtmasse der oben beschriebenen Tangentenbussole besitzt, eingerechnet die Seide, womit der Draht umsponnen ist, den cubischen Inhalt $30 \times 2\pi r^3$. Die oben angegebenen Abmessungen des Gewindes sind so gewählt, dafs die Wirkung sowohl des ganzen Multiplicators, wie die des inneren Theils für sich genommen, sich von dem Maximum nur wenig entfernt.

Aufgabe 4. ***Es ist die Wirkung q mit Rücksicht auf die Aenderungen, welche Kraft und Leitungswiderstand in dem Werthe J hervorbringen, zu bestimmen.***

Nachdem man hinsichtlich der Gröfse der Drahtmasse eine Wahl getroffen und n und b für die Bedingung der günstigsten Wirkung bestimmt worden ist, erübrigt noch, den Querschnitt des Drahtes so zu wählen, dafs der beabsichtigte Zweck, eine starke Einwirkung auf die Nadel zu erzielen, so vollständig wie möglich erreicht werde.

Die wirkliche Länge des Drahtes ist : $L = \frac{2\pi r^2(n^2-1)b}{f}$.

Man bezeichne mit λ den Leitungswiderstand eines Ringes, dessen Radius $= 1$, und dessen Umfang $= 2\pi$, und welcher aus einem Drahte gebildet ist, dessen Querschnitt der Flächeneinheit gleich ist; so wird der Widerstand eines Ringes von

gleichem Umfange und dem Querschnitte f, betragen $\frac{\lambda}{f}$, somit der Widerstand der ganzen Drahtlänge:

$$\frac{L}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{f} = \frac{\lambda r^2 (n^2 - 1) b}{f^2} = l'.$$

Es sey ferner l der Leitungswiderstand sämmtlicher Theile einer electrischen Kette aufserhalb des Multiplicatordrahts, so findet man bekanntlich: $J = \frac{K}{l + l'}$, daher

$$q = \frac{2 \, . \, 2{,}3 \, . \, K \, . \, b}{f\left(l + \frac{\lambda r^2 (n^2 - 1) b}{f^2}\right)} \log \frac{n r + \sqrt{n^2 r^2 + b^2}}{r + \sqrt{r^2 + b^2}}.$$

Dieser Ausdruck von q hat, die Drahtmasse als gegeben vorausgesetzt, ein Maximum in Beziehung auf n und b, und ein zweites Maximum in Beziehung auf f. Beide bestehen ganz unbhängig von einander, denn wie verschieden man n und b nehmen mag, so bleibt doch $(n^2 - 1) b$ eine beständige Gröfse.

Das Maximum für f erhält man unter der Bedingung, dafs $l = \frac{\lambda r^2 (n^2 - 1) b}{f^2}$ oder $f = r \sqrt{\frac{\lambda (n^2 - 1) b}{l}}$, also ganz so wie schon vor langer Zeit Lenz und Jacobi für den Fall gefunden haben, dafs alle Windungen gleichen Widerstand äufsern und auch gleiche Wirkung hervorbringen.

Die Gleichung von q giebt aber auch Aufschlufs über die Grenzen, bis zu welchen eine Vermehrung der Drahtmasse überhaupt noch Vortheil gewähren kann.

Es sey im Allgemeinen $2 \pi r^2 (n^2 - 1) b = a^3$ die Drahtmasse. Man nehme an, dafs bei jeder Veränderung derselben der Querschnitt f für die Bedingung der günstigsten Wirkung gewählt werde, so ist:

$$l + \frac{\lambda r^2 (n^2-1) b}{f^2} = 2\,l \text{ und } f = \sqrt{\frac{r^2 \lambda (n^2-1) b}{l}} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi l}} \cdot a^3.$$

$$\text{Daher } q = \frac{2{,}3 . K\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\lambda . l}} \times \frac{b}{\sqrt{a^3}} \log \frac{nr + \sqrt{n^2 r^2 + b^2}}{r + \sqrt{r^2 + b^2}}.$$

Nimmt man l, den Leitungswiderstand der Kette aufserhalb des Multiplicatordrahts, als unveränderlich, so unterscheiden sich die nach dieser Gleichung berechneten gröfsten Werthe von q von denjenigen, welche in Aufgabe 3 bestimmt worden sind, nur dadurch, dafs die letztern noch durch $\sqrt{a^3}$ dividirt werden müssen, um die ersteren zu erhalten.

Geht man z. B. von der Drahtmasse $a^3 = 2\,\pi\,r^3 \times 10{,}5$ aus, und kann bei dieser geringen Drahtmasse den obigen Bedingungen der günstigsten Wirkung genügt werden, d. h. läfst sich ein Gewinde mit Draht von dem berechneten Querschnitte f auch wirklich herstellen, so ergiebt sich die Verhältnifszahl für das Maximum der Wirkung :

$$\frac{0{,}5004}{\sqrt{10{,}5}} = 0{,}1544.$$

Für die Drahtmasse $15 \times 2\,\pi\,r^3$ findet man dann :

$$\frac{0{,}6011}{\sqrt{15}} = 0{,}1552.$$

Für die Drahtmasse $30 \times 2\,\pi\,r^3$ wird erhalten :

$$\frac{0{,}8415}{\sqrt{30}} = 0{,}1538.$$

Die erste Vermehrung gewährt also einen ganz unerheblichen Nutzen, die zweite ist nachtheilig.

In ganz ähnlicher Weise findet man, von der Drahtmasse $30 \times 2\,\pi\,r^3$ ausgehend, dafs durch Anwendung der doppelten Drahtmenge, bei demselben Leitungswiderstande, schon ein Nachtheil entsteht, denn es ist $\frac{1{,}1503}{\sqrt{60}} = 0{,}1485.$

Die Empfindlichkeit der Tangentenbussole mit langem Multiplicatordraht, welche, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, durch Vermehrung der Drahtmasse nur innerhalb ziemlich enger Grenzen verstärkt werden kann, wird noch mehr dadurch eingegrenzt, daſs der zu den Windungen zu verwendende Draht sich nicht von beliebiger Feinheit erhalten läſst, weil man das Umspinnen mit Seide und selbst das Durchziehen des umsponnenen Drahtes durch Schellackfirniſs nicht umgehen kann. Die hierdurch bewirkte Vermehrung des Durchmessers beträgt ungefähr 0,165 Millimeter. Unter dieser Dicke läſst sich also gar kein Draht erhalten. Die Berechnung wird daher in der Regel von einem Drahte von gegebenem Querschnitte ausgehen müssen. Man findet unter dieser Voraussetzung die Masse des übersponnenen Drahtes, welche für die Bedingung des günstigsten Effectes nicht überschritten werden darf, aus der Gleichung:

$$a^3 = \frac{2\,\pi\, f^2 \,.\, l}{\lambda},$$

in welcher f den Querschnitt des Drahtes sammt Hülle und l den Leitungswiderstand bedeutet, womit die zu messenden electrischen Ströme unzertrennlich behaftet sind. Die vortheilhaftesten Werthe für n und b ergeben sich dann durch Aufsuchung des Maximums, auf die früher angedeutete Weise aus den Gleichungen $b = \dfrac{a^3}{2\,\pi\, r^2\,(n^2-1)}$

und $q = a \,.\, b \log . \dfrac{n\,r + \sqrt{n^2\, r^2 + b^2}}{r + \sqrt{r^2 + b^2}}$.

Experimentelle Prüfung der Tangentenbussole.

Um die wirklichen Angaben der Tangentenbussole mit der theoretischen Voraussetzung zu vergleichen, habe ich das folgende sehr einfache und zugleich sehr sichere Verfahren

gewählt. Das Multiplicatorgewinde besteht, wie schon bemerkt, aus zweien nicht zusammenhängenden Drähten. Jeder derselben wurde mit einer besonderen, constanten galvanischen Kette verbunden. So liefsen sich zwei Ströme erhalten, deren einer die Ablenkung α, der andere α' bewirkte. Es ist nun klar, dafs wenn beide zugleich um die Nadel liefen, eine Ablenkung a entstehen mufste, in der Art, dafs tng a $=$ tng α $+$ tng α'; oder auch tng a $=$ tng α $-$ tng α'.

Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung betrug, bald im positiven, bald im negativen Sinne, gewöhnlich nur einige Minuten, und stieg, so lange die beobachteten Ablenkungen unter 80° blieben, selten bis zu 9 Minuten. Die Unregelmäfsigkeit im Eintreten dieser Abweichungen beweist übrigens aufs Deutlichste, dafs sie nicht eine Mangelhaftigkeit im Principe des Instrumentes, sondern eben nur die Grenze der Genauigkeit bezeichnen, über welche man auch bei der sorgfältigsten Messung nicht hinaus kommt.

Um die aus den beobachteten Ablenkungen abgeleiteten Kräfte auf ein allgemeines Mafs zurückführen zu können, war es zunächst nöthig, den Leitungswiderstand der Drähte kennen zu lernen. Diese Widerstände wurden durch Electrolyse einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silber, genau nach der in einer früheren Abhandlung *) beschriebenen Weise gemessen. Zu allen Versuchen diente ein und dasselbe ganz constante galvanische Element **), so wie ein und dieselbe Silberlösung, in welche immer die gleichen Silberstreifen eintauchten. Die Drahtverbindungen, welche zu dem Mefsinstrumente führten, blieben ebenfalls unverändert, so dafs der Leitungswiderstand aufserhalb des Multiplicatordrahts einen

*) Diese Annalen LXXXV, 1.

**) Dieses Element ist nun schon seit mehr als 6 Monaten in fast beständigem Gebrauche, ohne dafs eine Reinigung oder Erneuerung der Flüssigkeiten nöthig wurde.

für alle Versuche stets gleichbleibenden Werth behielt. Es bezeichne ϱ diesen Widerstand; $2r$ den der ganzen Drahtlänge *A B C D*, ferner $2l$ den des inneren Gewindes *a b c d*, und $2l'$ den des äufseren Gewindes, durch welches allein der Strom geht, wenn der Ausläufer *a* mit *b* und eben so *c* mit *d* verbunden wird. Es ist also $2(l + l') = 2r$.

Nachdem ich mich vor allen Dingen durch das Ergebnifs der Electrolyse versichert hatte, dafs die beiden Drähte, welche in dem Multiplicatorgewinde neben einander herlaufend, die Drahtlänge $2r$ bilden, ganz gleiche Länge besitzen (zu vergl. die frühere Abhandlung; diese Ann. LXXXV, 7), wurden nach einander die verschiedenen Drähte mit der galvanischen Kette verbunden, und jedesmal nach einiger Zeit das Gewicht des electrisch abgesetzten Silbers bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt *).

Widerstand der Kette	Dauer des Stroms Minuten	Silberniederschlag in Milligrm.			Unterschiede
		gefunden	in 100 Stunden	berechnet	
$2r + \varrho$	2934	63,1	129,04	63,09	− 0,01
$r + \varrho$	1510	63,3	251,50	63,37	+ 0,07
$r/2 + \varrho$	960	76,55	478,44	76,88	+ 0,33
$2l + \varrho$	1385	72,20	312,85	72,06	− 0,14
$2l' + \varrho$	1394	49,10	211,33	49,03	− 0,07
ϱ	83	72,30	5226,30	72,43	+ 0,13

Die vierte Spalte dieser Tabelle führt zu den folgenden sechs Gleichungen, in welchen *K* die electromotorische Kraft der Kette bedeutet.

$$2r + \varrho = \frac{K}{129{,}04} = 0{,}0077493 \,.\, K$$

$$r + \varrho = \frac{K}{251{,}5} = 0{,}0039761 \,.\, K$$

*) Einige dieser Zahlen habe ich schon früher mitgetheilt. Durch die besondere Anwendung, welche hier von denselben gemacht worden, ist, wie ich glaube, die Wiederholung gerechtfertigt.

$$r/2 + \varrho = \frac{K}{478,44} = 0,0020902 \, . \, K$$

$$2l + \varrho = \frac{K}{312,85} = 0,0031963 \, . \, K$$

$$2l' + \varrho = \frac{K}{211,33} = 0,0047320 \, . \, K$$

$$\varrho = \frac{K}{5226,3} = 0,0001913 \, . \, K.$$

Aus diesen Gleichungen sind die wahrscheinlichsten Werthe der gesuchten Widerstände abgeleitet worden. Man fand :

$$2\,r = 0,0075600 \, . \, K$$
$$2\,l = 0,0030122 \, . \, K$$
$$2\,l' = 0,0045478 \, . \, K$$
$$\varrho = 0,0001910 \, . \, K.$$

Diese Werthe hiernach als bekannt angenommen, lassen sich die Resultate der electrischen Zersetzung durch Rechnung bestimmen. Die in der fünften Spalte der Tabelle enthaltenen Zahlen sind auf diesem Wege gefunden. Ihre Uebereinstimmung mit den directen Ergebnissen der Versuche (zu vergl. dritte Spalte) spricht empfehlend für das angewendete Verfahren, grofse Leitungswiderstände zu messen.

Während der Dauer einzelner dieser Zersetzungsversuche, wobei der Strom durch einen Theil oder auch durch das ganze Multiplicatorgewinde lief, hatte ich öfter kleine Schwankungen der Nadel wahrgenommen, die ich anfangs einer allmäligen Abnutzung der Kette zuschrieb. Bei genauerer und längere Zeit fortgesetzter Untersuchung zeigte sich jedoch, dafs diese Schwankungen keineswegs blofs im Sinne einer allmäligen Abnahme des Stroms gingen, sondern dafs sie ziemlich regelmäfsige tägliche Perioden einhielten. Der tiefste Stand der Nadel trat Morgens ein, dann erhob sie sich ziemlich rasch gegen Mittag und fortdauernd, wiewohl sehr viel langsamer gegen Abend, so dafs oft im Laufe des Nachmittags

kaum eine Veränderung wahrzunehmen war. Der ganze tägliche Unterschied, bei mittlerer Ablenkung von 78°, betrug häufig nur einige Zehntheile eines Grades; nicht selten stieg er aber auch zum Belaufe eines ganzen Grades und selbst mehr. So grofse Differenzen hätten, wenn sie von Schwankungen der Stromstärke abhängig waren, nothwendig einen sehr merklichen Einflufs auf das Resultat der Electrolyse haben müssen. Allein nichts der Art zeigte sich, so oft auch die electrische Zersetzung der Silberlösung wiederholt wurde. Ich glaubte mich daher berechtigt, die erwähnten Schwankungen den äufseren magnetischen Einwirkungen, welche sich mit denen des Stroms ins Gleichgewicht setzen, zuschreiben zu müssen.

Uebrigens konnte die Brauchbarkeit der Methode, Leitungswiderstände zu messen, noch in folgender Weise einer Probe unterworfen werden. Die Gleichung $\text{tng}\,\alpha = \frac{nK}{L}$ lehrt, dafs bei bekanntem Leitungswiderstande einer electrischen Kette, und bekannter ablenkender Kraft des Multiplicatorgewindes, die Ablenkung der Nadel sich durch Rechnung bestimmen läfst. Zur Bestimmung der ablenkenden Kraft NK des ganzen Gewindes, so wie der ablenkenden Kräfte nK und $n'K$ der unteren und oberen Abtheilung desselben, ist nun die folgende Versuchsreihe ausgeführt worden.

L	beobachtete Ablenkung		berechnete Ablenkung
$2r + \varrho$	O. 73°,40 W. 71°,95	72°,675	72°,617
$r + \varrho$ (A zu B) $r + \varrho$ (C zu D)	O. 67°,4 W. 65°,9 O. 67°,43 W. 65°,97	66°,675	66°,784
$l' + \varrho$ (C zu D) $l' + \varrho$ (A zu B)	O. 50°,1 W. 48°,7 O. 50°,3 W. 49°,0	49°,525	49°,416

L	beobachtete Ablenkung		berechnete Ablenkung
$2\,l' + \varrho$	O. 60°,95 W. 59°,50	60°,225	60°,160
$2\,l + \varrho$	O. 72°,35 W. 70°,85	71°,600	71°,800
$l + \varrho$ (c zu d) $l + \varrho$ (a zu b)	O. 63°,05 W. 61°,50 O. 62°,9 W. 61°,4	62°,213	62°,317
$2\,r + \varrho$	O. 73°,35 W. 71°,80	72°,575	72°,617.

Mit Berücksichtigung der durch die Electrolyse gegebenen Werthe von $2\,r$, $2\,l$ und $2\,l'$ wurde aus den Zahlen der zweiten Spalte abgeleitet :

$$\text{der unveränderliche Widerstand } \varrho = 0{,}11575\; NK$$
$$\text{ferner } N = 0{,}038317$$
$$n = 0{,}022653$$
$$n' = 0{,}015664$$
$$\varrho = 0{,}004435\; K.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen, so wie der bekannten Werthe $2\,r$, $2\,l$ und $2\,l'$ sind dann die in der letzten Spalte enthaltenen Ablenkungen berechnet worden.

Reduction der mit der Tangentenbussole ausgeführten Messungen auf ein allgemein vergleichbares Mafs.

Wenn man zwei Tangentenbussolen von sehr ungleicher Empfindlichkeit jede zugleich mit einer Zersetzungszelle in eine besondere electrische Kette einschaltet, dann die Resultate der Electrolyse in beiden Versuchen auf gleiche Wirkungszeit und gleiche Ausweichung der Nadel, z. B. auf 45° Ablenkung, reducirt, so verhalten sich die so gefundenen Gewichtsmengen Silber umgekehrt wie die Empfindlichkeit der beiden Instrumente.

Hierdurch ist ein Mittel gegeben, electrische Ströme zu vergleichen, deren Stärke zu verschieden ist, um sie an ein und demselben Instrumente messen zu können.

Um starke electrische Ströme durch die Electrolyse zu messen, habe ich als Zersetzungsflüssigkeit chemisch reine Schwefelsäure von 1,3 specifischem Gewicht, und als Mefsapparat das Voltameter mit Platinplatten gewählt. Die der Kette zugleich eingeschaltete Tangentenbussole ist nach der von W. Weber empfohlenen Einrichtung ausgeführt. Der einzige sehr dicke Ring besitzt, als Mittel der inneren und äufseren Weite, einen Durchmesser von 401,3 Millimeter. Die Nadel von 37,5 Millimeter Länge ruht genau im Mittelpunkte des Ringes auf einer feinen Spitze, kann aber, um ihre Beweglichkeit zu erhöhen, mittelst eines Coconfadens um ein Geringes gehoben werden, so dafs sie dann, bei richtiger Stellung des Instrumentes, ganz frei an dem Faden hängt. Die jedesmalige Ablenkung beim Beginn eines Versuchs wurde während der Dauer desselben unter Beihülfe eines Stromregulators constant erhalten. Die Zeit wurde mit einer Secundenuhr gemessen.

In der folgenden Tabelle bedeutet α den Ablenkungsbogen, z die Dauer eines Versuchs in Minuten; t die Temperatur der Flüssigkeit, während das Volum der entwickelten Gase gemessen wurde, b den Luftdruck in Pariser Linien, bereits auf 0° reducirt; v das Volum der Gase in Cubikcentimeter, reducirt auf 0° und 336,9 Pariser Linien, auf eine Minute Zersetzungszeit und auf 45° Ablenkung der Nadel.

	α	z	t°	b'''	Volum beobachtet	Volum reducirt	v CC.
1	15°	19,5	13,3	330,7	Ox. 121 Hyd. 233,6	113,25 218,64	21,68 * 41,84
2	17°	14	21,6	329,62	Hyd. 198,5	180,00	42,05
3	18°,5	14	14,8	329,75	Ox. 109,75 Hyd. 215,75	101,90 200,32	21,75 * 42,76 *
4	22°	12	10	332,6	Hyd. 215,4	205,13	42,31
5	24°	10	10	332,6	Hyd. 195,2	185,90	41,75
6	35°	10	10,4	332,6	Ox. Hyd. 462	439,36	62,75
7	35°	10	10	332,6	Hyd. 325,0	309,50	44,20 *

Unter den Zahlen der letzten Spalte dieser Tabelle halte ich die mit * bezeichneten, welche den gröfsten Wasserstoffmengen entsprechen, für die zuverlässigsten *), und habe sie daher ausschliefslich benutzt, um den Mittelwerth von v zu bestimmen. Derselbe ist hiernach $v = 43{,}455$ CC. Das Gewicht von 1000 CC. Wasserstoff beträgt nach Regnault 89,578 Milligrm.

Ein electrischer Strom, der durch den Ring der Tangentenbussole laufend, die Nadel um 45° ablenkt, entbindet demnach in jeder Minute 3,89227 Milligrm. Wasserstoff.

*) Es treten mehrere Umstände zusammen, welche einen kleinen Verlust an Wasserstoff um so schwieriger vermeiden lassen, je langsamer die Gasentwicklung vor sich geht. Die beiden Gase sind etwas auflöslich in der Säure; allein da sich annehmen läfst, dafs letztere schon vor dem Beginn des Versuchs mit dem Sauerstoff der Luft gesättigt war; so mufs man erwarten, dafs vorzugsweise electrolytischer Wasserstoff aufgelöst wird und dann an der Oberfläche der Flüssigkeit in die Luft ausdunstet. — Werden, wie in Nr. 6, beide Gase zusammen aufgefangen, stehen also die Polplatten einander sehr nahe gegenüber, so ist eine theilweise Wiedervereinigung wohl kaum zu vermeiden. — Endlich ist noch zu bemerken, dafs die Schwierigkeit, die Schwefelsäure, selbst durch wiederholte Destillation absolut rein und namentlich ganz frei von Blei zu erhalten, sehr grofs ist. Gewöhnlich bemerkt man daher, nachdem der Zersetzungsprocefs einige Zeit gewährt hat, Spuren eines grauen Anflugs auf der negativen Platinplatte.

Der Halbmesser des Ringes hält $\frac{401,3}{2}$ Millimeter. Dividirt man mit dieser Zahl die gefundene Gewichtsmenge Wasserstoff, so ergiebt sich die Wirkung bei 45° Ablenkung, reducirt auf einen Kreisstrom, dessen Kreishalbmesser der Einheit gleich ist.

Betrachtet man die Gewichtseinheit des Wasserstoffs zugleich als Einheit der chemischen Verhältnifszahlen, so ist diejenige Electricitätsmenge, welche 1 Milligrm. Wasserstoff ausscheidet, *das chemische Aequivalent der Electricität.* Diese Electricitätsmenge mufs in der Zeit von $\frac{60 \,.\, 401,3}{2 \,.\, 3,89227}$ $= 3095,05$ Secunden in Bewegung gesetzt werden, wenn sie um einen Ring von 1 Millimeter Halbmesser laufend, auf einen magnetischen Punkt in der Mitte dieses Ringes eine Kraft $= T \sin 45°$ ausüben soll. T bedeutet hier den Erdmagnetismus.

Ein Strom, der in dem vorher erwähnten gröfseren Ring circulirt, würde, um dieselbe magnetische Kraft auf seinen Mittelpunkt äufsern zu können, die $\frac{401,3}{2}$ fache Stärke besitzen müssen, und würde ein Aequivalent Electricität in $\frac{3095,05 \,.\, 2}{401,3} = 15,42$ Secunden verbrauchen.

Wenn durch den electrischen Strom, anstatt des Wasserstoffs, irgend ein anderes Radical aus der Zersetzungsflüssigkeit ausgeschieden wird, so findet man die Menge hierzu verwendeter Electricität, indem man das Gewicht des electrolytisch abgesetzten Stoffs durch sein Aequivalentgewicht dividirt.

Oben (S. 20) wurde gefunden, dafs durch die Kraft eines constanten Elementes, bei einem Leitungswiderstande $2\, r + \varrho$ $= 0,007751\, K$ binnen 6000 Minuten, aus einer neutralen Silberlösung 129,016 Milligrm. Silber niedergeschlagen werden

kann. Hierzu mufsten $\frac{129,016}{108,30}$ Aequivalent Electricität verwendet werden, denn 108,30 ist die chemische Verhältnifszahl des Silbers. Die entsprechende wahrscheinlichste Ablenkung der Multiplicatornadel ist :

$$\operatorname{tng} \alpha = \frac{N K}{2 r + \varrho} = \frac{0,038317}{0,0075600 + 0,0001910}.$$

Die Zeit, welche erforderlich ist, um ein Aequivalent Electricität bei 45° Ablenkung der Nadel durch denselben Multiplicatordraht zu senden, beträgt demnach :

$$\frac{60 \,.\, 6000 \,.\, 108,30 \,.\, 0,038317}{129,016\,(0,0075600 + 0,0001910)} = 1505790 \text{ Secunden.}$$

Die Zeiten 15,42 und 1505790, während deren Verlauf je gleiche Electricitätsmengen, durch die Ringe der beiden Tangentenbussolen strömend, gleiche Wirkung auf die Nadel hervorbringen, verhalten sich umgekehrt wie die Grade der Empfindlichkeit der beiden Instrumente.

Die Zeit, innerhalb welcher unter dem Einflusse der Kraft K und dem Leitungswiderstande $2 r + \varrho$ ein Aequivalent, d. h. 108,30 Milligrm. Silber wirklich niedergeschlagen wurde, beträgt :

$$\frac{108,30 \,.\, 6000 \,.\, 60}{129,016} = 302194 \text{ Secunden.}$$

Mittelst eines kräftigeren Stroms kann, wie oben gezeigt wurde, derselbe Effect in 15,42 Secunden erzeugt werden. Setzt man in beiden Fällen gleiche electromotorische Kräfte voraus, so müssen sich die Leitungswiderstände direct wie 302194 : 15,42 verhalten.

Die Wirkungszeit 15,42 entsprach einer Ablenkung von 45° der Magnetnadel; daher $\frac{K}{L} = \operatorname{tng} 45° = 1$. Kraft und Leitungswiderstand erhalten in diesem Falle einen ganz gleichen Zahlenausdruck.

Bei Anwendung derselben Tangentenbussole führte eine mit frischer Salpetersäure und frischer Schwefelsäure gefüllte einfache Bunsen'sche Kette zu folgenden Resultaten:

$K = (R+4{,}42)\,\mathrm{tng}\,30^\circ = (R+10{,}55)\,\mathrm{tng}\,16^\circ{,}1 = (R+8{,}02)\,\mathrm{tng}\,20^\circ.$

K bedeutet die Kraft der Kette, R den beständigen Theil des Leitungswiderstandes, welcher jedesmal durch eine Anzahl Windungen des Stromregulators vermehrt wurde.

Man erhält für die electromotorische Kraft dieser Kette den mittleren Werth $K = 3{,}533$.

Das constante Element, womit die Electrolyse der Silberlösung bewirkt wurde, besitzt 0,55 von der Kraft eines Kohlen-Zinkpaares. Der Leitungswiderstand L entspricht folglich $3{,}533 \times 0{,}55 = 1{,}943$ Regulatorwindungen; jede gleich 0,75 Meter eines Neusilberdrahts von 1,5 Millimeter Dicke.

Der Leitungswiderstand $2\,r + \varrho$ stimmt also mit dem von $\frac{302194}{15{,}42} \times 1{,}943 \times 0{,}75 = 28558$ Meter des Neusilberdrahts von 1,5 Millimeter Dicke überein.

Der eigenthümliche Widerstand dieses Drahts ist 12,40mal so grofs wie der des reinen und weichen Silbers. Daher $2\,r + \varrho = 354100$ Meter eines Silberdrahts von 1,5 Millimeter Dicke.

Da das Verhältnifs von $2\,r : 2\,l : \varrho$ bekannt ist, so findet man nun leicht:

$$2\,r = 345440 \text{ Meter}$$
$$2\,l = 137540 \text{ Meter}$$
$$\varrho = 8727 \text{ Meter.}$$

Reduction der durch Reibung erzeugten electrischen Ströme auf allgemein vergleichbares Mafs.

Obschon man im Allgemeinen weifs, dafs die Reibung eine Electricitätsquelle von in Beziehung auf Quantität sehr geringer Ausgiebigkeit ist, so ist doch, so viel mir bekannt, die Stärke der Reibungs-electrischen Ströme bis jetzt nicht ge-

messen worden. Diese Messung ist mit Hülfe der Tangentenbussole mit langem Multiplicatordrahlte ausführbar, sobald nur ihre Empfindlichkeit hinreichend grofs ist, um die durch Reibung erzeugten Ströme anzeigen zu können.

Der Gebrauch eines Galvanometers zu diesem Zwecke erheischt keine besonderen Vorkehrungen zur Isolirung; denn der feinste Metalldraht, dessen eines Ende vollkommen gut abgeleitet ist, entzieht dem Conductor der Electrisirmaschine, womit sein anderes Ende in Berührung gebracht wird, augenblicklich jede Spur fühlbarer Spannung, wie lebhaft auch die Maschine im Betrieb erhalten werden mag. Die Bewegung der Electricität durch den ableitenden Draht ist denselben Gesetzen wie jeder von anderer Quelle abstammende Strom unterworfen. Es ist daher (immer unter der Voraussetzung vollkommener Ableitung) nicht anzunehmen, dafs der durch den Multiplicatordraht laufende Reibungsstrom von einer Windung zur andern seitwärts durch den Ueberzug von Seide und Firnifs leichter überspringen könne, als sich diefs von irgend einem andern Strome bei gleicher Stärke und in demselben Gewinde erwarten läfst.

Das eine Ende des Multiplicatordrahts wurde mit dem positiven Conductor einer Walzenmaschine in gut leitende Verbindung gesetzt, das andere Drahtende führte zu einer eisernen Ableitungsstange, mit welcher auch der negative Conductor leitend verbunden war. Der Umfang der Glaswalze beträgt 11 Decimeter, die Breite des Reibzeugs 2,36 Decimeter; also die geriebene Fläche, welche bei jeder Umdrehung eine gewisse Electricitätsmenge auf den Conductor überträgt: 26 Quadratdecimeter. So wie die Walze gedreht wurde, begann die Nadel abzuweichen und stellte sich bei gleichförmigem Betriebe der Maschine bald an irgend einem Punkte fest. Dabei war die Ableitung durch den Multiplicatordraht so vollständig, dafs die Berührung des Zuleitungsdrahtes oder des

Conductors selbst mit dem Finger keinen merklichen Einfluſs auf die Stellung der Nadel hatte. Erst dann zeigte sich eine Verminderung der Ablenkung, als man die beiden Handflächen zugleich auf die beiden Conductoren legte. — Aus diesem Verhalten geht unzweifelhaft hervor, daſs die gewöhnlichen Veranlassungen, welche eine Zerstreuung der auf dem isolirten Conductor angesammelten gespannten Electricität bewirken, hier nicht in Betracht kommen, und daſs die vom Glase auf den Conductor übertragene Electricität so gut wie vollständig durch das Drahtgewinde abgeleitet wurde. Dessenungeachtet war die Wirkung zu verschiedenen Zeiten sehr ungleich. Bei regnerischer Witterung zum Beispiel, und ohne vorhergegangene Erwärmung des Glases, wurde erhalten:

Anzahl der Umdrehungen in 1 Minute	Ablenkung beobachtet	Ablenkung berechnet für 100 Umdrehungen
66	1°,5	2,3
87	3°,2	3,6
100	5°,2	5,2
120	5°,9	5,0.

Den berechneten Zahlen liegt die Annahme zu Grunde, daſs die abgeleitete Electricität der Zahl der Umdrehungen proportional. Dieſs war jedoch nicht der Fall; es fand vielmehr ein von der Zeit abhängiger Verlust statt, denn derselbe war um so gröſser, je langsamer gedreht wurde.

Nachdem die Glaswalze durch die strahlende Wärme glühender Kohlen getrocknet worden war, fand man:

Anzahl der Umdrehungen in 1 Minute	Ablenkung beobachtet	Ablenkung berechnet für 100 Umdrehungen
50	4°	7,96
88	7°	7,93
120	10°	8,36.

Die Electricitätsmenge war, wie man sieht, jetzt, nachdem das Glas in höherem Grade isolirend geworden war, ziemlich genau der Anzahl Umdrehungen proportional.

Um eine gegebene Electricitätsmenge in ihrer Wirksamkeit als Strom und als gespannte Electricität zu vergleichen, bot sich die Mafsflasche als ein sehr brauchbares Hülfsmittel.

Wird nämlich die eine Belegung einer isolirten Mafsflasche mit dem Multiplicatordraht, die andere mit dem Conductor verbunden, so strömt das vertheilte gleichartige Fluidum, selbst bei unvollkommener Isolirung, so gut wie ausschliefslich nur durch das Drahtgewinde in die Erde. Da nun dieser Abflufs, obschon nicht mit ganz gleichförmiger Stärke, doch auch nicht von einer Entladung zur anderen Stofsweise erfolgt, so wird die Magnetnadel durch eine gleichförmige Folge von Entladungen genöthigt, eine fast ganz feste Stellung einzunehmen. Kleine noch wahrnehmbare Schwankungen sind wohl hauptsächlich dem durch die Hand des Gehülfen nicht ganz regelmäfsig zu erhaltenden Betriebe der Maschine zuzuschreiben. Ich versuchte die dadurch entstehenden Beobachtungsfehler durch das aus einer gröfseren Zahl Beobachtungen gezogene Mittel zu eliminiren.

Die äufsere Belegung der Flasche betrug 6,4 Quadratdecimeter. Die beiden Kugeln waren gleich grofs und hatten 25 Millimeter Durchmesser. In der folgenden Versuchsreihe war die bewegliche um ein Millimeter von der unbeweglichen abgerückt.

Die berechneten Ablenkungen in der dritten Spalte stützen sich auf die Annahme, dafs die Tangenten der Ablenkungen sich verhalten wie die Zahl der in gleichen Zeiten von einer Kugel zur andern überschlagenden Funken. Hiernach wurde aus jeder einzelnen Beobachtung die Ablenkung für 100 übergehende Funken berechnet, und aus dem gefundenen Mittelwerthe tng $7^{\circ},2 = 0,12635$ der Inhalt der dritten Spalte abgeleitet.

Funkenzahl in 1 Minute	Ablenkung beobachtet	Ablenkung berechnet
50	3°,4	3,61
80	5°,6	5,77
100	6°,9	7,20
140	10°,6	10,33
150	12°,0	10,55
186	13°,0	12,53
220	14°,0	15,53.

Bei diesen Versuchen war die Aufsenfläche der Flasche dem Multiplicatordrahte zugewendet. Hatte man umgekehrt die innere Belegung mit dem Multiplicator, die äufsere mit dem Conductor verbunden, so ergaben sich für gleiche Funkenzahl durchschnittlich etwas höhere Ablenkungen. Den Grund vermuthe ich in dem stets etwas gröfseren Flächeninhalte der äufseren Belegung. In der folgenden Versuchsreihe führt der Multiplicatordraht zu der inneren Belegung.

Abstand der Kugeln in Millimeter	Funkenzahl in 1 Minute	Ablenkung beobachtet	Ablenkung berechnet
1	83	6,5	6,51
	120	9,6	9,50
	154	12,0	12,10
	164	13,0	12,87
2	60	10,8	9,5
	64	11,0	10,1
	72	12,0	11,4
3	36	9,6	8,6
	40	10,15	9,5
	56	12,5	13,2
4	26	9,0	8,25
	28	9,1	8,9
	32	9,2	10,1
5	23	9,33	9,1
	24	9,6	9,5
	28	10,4	11,0.

Die Berechnung setzt voraus, dafs die Ablenkung der Nadel im zusammengesetzten Verhältnisse der Funkenzahl und der Schlagweite stehe. Für 1 Millimeter Abstand und 100 Funken ist angenommen tng 7°,93 = 0,13928.

Die Uebereinstimmung, obschon sie zwischen den einzelnen Versuchen zu wünschen übrig läfst, ist doch grofs genug, um im Ganzen genommen unzweideutig darauf hinzuweisen, dafs eine Flasche von 6,4 Quadrat-Decimeter äufserer Belegung, welche eine regelmäfsige Folge von Entladungen durch den Multiplicatordraht sendet, dadurch eine Wirkung auf die Nadel hervorbringt, die sich verhält wie das Product der in jeder Minute erfolgenden Funkenzahl in die Schlagweite; und dafs ferner, wenn dieses Product der Zahl 100 entspricht, die Nadel der beschriebenen Tangentenbussole um 7°,93 abgelenkt wird.

Weiter oben wurde gezeigt, dafs bei 45° bleibender Ablenkung derselben Nadel, während 1505790 Secunden oder 25096,5 Minuten 1 Aequivalent Electricität durch das Drahtgewinde geht. Beträgt die Ablenkung nur 7°,93, so würde dieselbe Electricitätsmenge einer Zeit von $\frac{25096,5}{\text{tng } 7°,93}$ = 181917 Minuten bedürfen. D. h. eine eben so grofse Anzahl Anfüllungen der Mafsflasche bei 100 Millimeter Schlagweite entsprechen erst einem einzigen Aequivalent Electricität, oder derjenigen Menge, durch welche 1 Milligrm. Wasserstoff aus dem Wasser ausgeschieden werden kann.

Eine sehr gewöhnliche Gröfse der Batterie-Flaschen ist 4,8 Decimeter Höhe bei 1,6 Decimeter Durchmesser. Ihre Belegung beträgt dann ungefähr 25 Quadrat-Decimeter, also das vierfache von derjenigen der von mir gebrauchten Mafsflasche. Diejenige Electricitätsmenge, durch welche 1 Mill

gramm Wasserstoff aus 9 Milligrm. Wasser electrisch ausgeschieden werden kann, würde also, wenn man Mittel besäfse, dieselbe zu verdichten, ausreichend seyn, um eine Batterie von 45480 jener grofsen Flaschen bis zur Schlagweite von 100 Millimeter zu laden. Eine Kugel von gleicher Oberfläche, wie die Summe der Belegungen aller dieser Flaschen, würde 60 Meter Durchmesser haben müssen.

Der Ausspruch Faraday's, dafs ein einziger Wassertropfen während seiner Electrolyse mehr Electricität entwickle, als durch den kräftigsten Blitzschlag entladen werde; bestätigt sich hierdurch in überraschender Weise.

Die Luft in einiger Höhe über den Bäumen und Gebäuden ist bekanntlich immer mit Electricität erfüllt. Denkt man sich einen Luftraum von gleichem Inhalte wie jene Kugel nur so viel Electricität enthaltend, als durch die Electrolyse von 9 Milligrm. Wasser entwickelt werden kann, und nimmt man an, dafs dieser Raum durch abkühlende Einflüsse plötzlich in eine Wolke, d. h. in eine die Electricität leitende Masse verwandelt werde, so würde die ganze darin vertheilte Electricitätsmenge nach bekannten Gesetzen sich an der Oberfläche ansammeln, also durch die eigene abstofsende Kraft ihrer Theile die oben bezeichnete Dichtigkeit annehmen müssen.

Ueber das Selenäthyl,

von C. A. Joy aus Boston.

Nach den neueren Untersuchungen von Wöhler und Mallet über das Telluräthyl *), aus welchen hervorgegangen ist, dafs sich dasselbe wie ein organisches Radical verhält, war es, bei der grofsen Aehnlichkeit zwischen Tellur und Selen, sehr wahrscheinlich geworden, dafs sich auch das von Löwig schon 1836 **) entdeckte Selenäthyl ähnlich verhalten werde.

Aufgefordert von Prof. Wöhler habe ich in dessen Laboratorium hierüber einige Versuche angestellt, die ich aber leider unvollendet lassen mufste, weil ich bald nicht mehr im Stande war, den Ekel zu überwinden, den mir der so höchst widerwärtige und lange haftende Geruch des Selenäthyls erregte. Diese Versuche, so unvollständig sie sind, scheinen mir aber entscheidend genug zu sein, um zu beweisen, dafs auch das Selenäthyl die Eigenschaften eines organischen Radicals hat.

Löwig hatte das Selenäthyl durch Destillation von trockenem Selenkalium mit Oxalsäureäther erhalten. Ich habe es vorgezogen, dasselbe durch Destillation einer Lösung von Selenkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali zu bereiten.

Zur Darstellung des Einfach-Selenkaliums wurde Kalihydrat in 4 Th. Wasser aufgelöst, die Lösung in zwei gleiche Hälften getheilt, die eine vollständig mit Selenwasserstoffgas gesättigt, also in KSe + HSe verwandelt, und dann die andere Hälfte zugemischt.

---

*) Diese Ann. LXXV, 223 u. LXXXIV, 69.

**) Pogg. Ann. XXXVII, 552.

Das Selenwasserstoffgas wurde mit Chlorwasserstoffsäure aus Seleneisen entwickelt, bereitet durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen reiner Eisenfeile und Selenpulver in einer Glasretorte. Die Bildung des Seleneisens geht, wie schon Berzelius angibt, momentan und unter Feuererscheinung vor sich.

Die Entwickelung des Gases geschah, weil es sich in Berührung mit Luft sogleich zersetzt, in einem Apparat, aus dem vorher durch Wasserstoffgas sorgfältig alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war und der mit dem Wasserstoff-Entwickelungs-Apparate in Verbindung blieb, damit nach beendigter Entwickelung des Selenwasserstoffgases, die zuletzt durch Wärme unterstützt wurde, letzteres ganz ausgetrieben und in die Kalilauge geleitet werden konnte, die sich ebenfalls in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Gefäfse befand.

Die so bereitete Lösung von Einfach-Selenkalium wurde mit einer concentrirten Lösung von äthyloxydschwefelsaurem Kali in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben vermischt und rasch der Destillation unterworfen, so lange als noch mit dem Wasser Tropfen von Selenäthyl übergingen. Auf je 1 Theil angewandtes Selen wurden 2 Th. Kalihydrat und 4 Th. äthyloxydschwefelsaures Salz genommen. Ich erhielt auf diese Art ungefähr 25 Gramme Selenäthyl.

Das Selenäthyl ist ein klares blafsgelbes Liquidum von einem scheufslichen Geruch; es ist viel schwerer als Wasser und damit nicht mischbar; angezündet verbrennt es unter Verbreitung rother Selendämpfe.

Salpetersaures Selenäthyloxyd. — Es entsteht durch Auflösung von Selenäthyl in erwärmter, mäfsig starker Salpetersäure, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Es gelang mir nicht, es in trockener Form zu erhalten, sondern nur in Form einer concentrirten Auflösung, die beim weiteren Abdampfen

sich zu zersetzen anfing. Dafs sie wirklich diese Verbindung enthält, geht aus dem folgenden Verhalten hervor.

Selenäthyl - Chlorür, C^4H^5SeCl. — Die Auflösung des Selenäthyls in Salpetersäure verhält sich zu Chlorwasserstoff-säure ganz so wie die des Telluräthyls; sie wird bei Zumischung der Säure milchweifs und gleich darauf scheiden sich Tropfen eines ölförmigen Körpers aus.

Dies ist das Selenäthyl-Chlorür. Es ist ein klares, blafsgelbes, in Wasser untersinkendes Liquidum, wie es scheint in ganz reinem Zustande ohne Geruch. Es ist sowohl in Wasser als besonders auch in Chlorwasserstoffsäure etwas löslich, was bei seiner Darstellung einige Vorsicht erforderlich macht.

Zur Bestätigung der oben aufgestellten Formel für seine Zusammensetzung war die Bestimmung des Chlorgehalts hinreichend. 0,438 Grm. Substanz wurden auf die bekannte Art durch glühenden Kalk zersetzt und dadurch 0,600 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 33,87 Procent. Nach der Formel ist der Chlorgehalt 34,9 Procent.

Als der gröfsere Theil des erhaltenen Selenäthyl-Chlorürs längere Zeit mit der, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Flüssigkeit, worin es sich gebildet hatte, in Berührung gelassen wurde, bildeten sich auf der Grenze zwischen letzterer und dem Chlorür farblose, klare, sehr scharfe und für die kleine Menge ansehnlich grofse Krystalle. Es ist mir nicht gelungen zu ermitteln, was dieser Körper ist; ich kann nur nach seiner Zersetzung beim Erhitzen und nach einer Elementaranalyse angeben, dafs er eine organische Chlor-Selen-Verbindung ist. Die nahe liegende Vermuthung, dafs er ein Hydrat des Selenäthyl-Chlorürs seyn könne, bestätigte sich nicht. Auch konnte ich ihn nicht durch Auflösen des Selenäthyl-Chlorürs in Wasser und überhaupt auf keine Weise wieder willkürlich hervorbringen. Dieser

Körper ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und wird beim Verdunsten wieder unverändert daraus erhalten. Seine Lösung in Wasser wird nicht durch Salzsäure getrübt. — Die wässerige Lösung reagirt sauer. Er scheint eine Säure zu seyn, denn mit Ammoniak bildete er eine sehr krystallinische Masse, aus der Kali Ammoniak entwickelte. Durch Chlorwasserstoffsäure aber wurde daraus kein Selenäthyl-Chlorür gefällt, zum Beweis, dafs durch die Einwirkung des Ammoniaks nicht Selenäthyl-Oxychlorür entstanden war. Dagegen schied schweflige Säure Selenäthyl daraus ab.

Eine Elementar-Analyse, angestellt mit 0,305 Grm. Substanz, gab 13,68 pC. Kohlenstoff und 4,298 pC. Wasserstoff. Eine Chlorbestimmung gab 20,65 pC. Chlor. Die Selenbestimmung verunglückte. Aus diesen Zahlen sieht man wenigstens so viel, dafs dieser Körper auf 1 Aeq. Chlor 4 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Selenäthyl-Oxychlorür, $C^4H^5SeO + C^4H^5SeCl$. — Das Selenäthyl-Chlorür ist leicht löslich in Ammoniak, und bildet damit Chlorammonium und Selenäthyl-Oxychlorür. Wird die Lösung verdunstet, so kann man letzteres durch absoluten Alkohol vom Salmiak trennen. Es krystallisirt in sehr glänzenden farblosen Würfeln, die sich gewöhnlich sternförmig gruppiren. — Aus seiner Lösung in Wasser fällt Chlorwasserstoffsäure ölförmiges Selenäthyl-Chlorür, und schweflige Säure ein übelriechendes liquides Gemenge von Selenäthyl und Selenäthyl-Chlorür. Aus diesem Verhalten geht, nach dem, was man von der analogen Tellurverbindung weifs, mit Sicherheit seine Zusammensetzung hervor.

Selenäthyl-Bromür, C^4H^5SeBr. — Es scheidet sich in Gestalt eines citrongelben, im Wasser untersinkenden Oels aus, wenn man die Lösung des salpetersauren Selenäthyloxyds mit Bromwasserstoffsäure vermischt.

Selenäthyl-Jodür, C^4H^5SeI. — Es entsteht, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes oder auch die des Selenäthyl-Chlorürs mit Jodwasserstoffsäure vermischt. Es ist ein schwarzes, halb metallisch glänzendes, im Wasser untersinkendes Liquidum, sehr ähnlich dem Brom. Es ist geruchlos und erstarrt nicht bei 0°.

Diese beiden Verbindungen sind leicht löslich in Ammoniak, sie bilden also ein Oxy-Bromid und ein Oxy-Jodid, die ich aber nicht näher untersucht habe.

Analyse des Meteoreisens von Cosby's Creek, von *C. A. Joy* aus Boston.

Das Meteoreisen, von dem Hr. Joy die folgende Analyse gemacht hat, wurde 1840 von Dr. Troost in Nashville beschrieben *), in dessen Besitz es sich befindet. Die 112 Pfund schwere Masse wurde in Cosby's Creek, Cocke County (Tennessee) entdeckt, nachdem schon vorher in derselben Gegend eine andere, ungefähr 2000 Pfund schwere und ganz gleich beschaffene Eisenmasse gefunden worden war, die leider bis auf 1 Pfund verschmiedet worden ist. — Dieses Eisen scheint mir besonders auch durch die grofse Aehnlichkeit, die es mit dem von Haidinger beschriebenen, so eigenthümlichen Eisen von Arva in Ungarn hat, merkwürdig zu seyn. Wenigstens fiel mir diese Aehnlichkeit bei den Stücken auf, welche sich in der königlichen Sammlung zu Berlin befinden, so wie an einem kleinen, 28 Gramme

*) Partsch, die Meteoriten p. 117; Silliman's Am. Journ. XXXVIII, 250 u. XLIII, 354; Clark, on metallic meteorites p. 35.

schweren Stückchen, welches ich der Güte des Dr. Mallet verdanke, der es von Hrn. Sowerby in London erhalten hatte. An der Oberfläche bis ziemlich in die Masse ist es in leicht zerbröckelnden Brauneisenstein verwandelt, in dem sich häufig, zum Theil ziemlich groſse, gelblich-weiſse, völlig metallisch glänzende und biegsame Blätter von *Schreibersit* (Phosphornickeleisen) befinden, ganz wie im Eisen von Arva. Nach dem Aetzen einer kleinen, vollkommen polirten Fläche an diesem Eisen kam eine sehr ausgezeichnete, feinlinige, parallele Streifung zum Vorschein, die im Sonnenschein durch den eigenthümlichen Schimmer der Fläche schon mit bloſsen Augen bemerkbar ist. W.

Die kleinen Stückchen von Meteoreisen von Cosby's Creek, die mir als Material zu dieser Analyse dienten, hatte mir bei meiner letzten Anwesenheit in London Hr. Sowerby geschenkt. Sie waren alle äuſserlich sehr oxydirt.

5,439 Grm. ausgewählter Stückchen wurden mit Hülfe gelinder Wärme in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das sich entwickelnde Gas durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geleitet, in welcher sich ein sehr sichtbarer, jedoch kaum wägbarer schwarzer Niederschlag bildete. Hierdurch wurde bewiesen, daſs das Eisen eine kleine Menge Schwefel enthielt. Ein gröſstentheils schwarzes, flockiges, über 3 Procent betragendes Pulver blieb nach der Digestion ungelöst zurück. Dieses wurde mit Königswasser digerirt, wobei Eisen, Nickel, Kobalt und Phosphor aufgelöst wurden. Durch die Salzsäurelösung leitete ich Schwefelwasserstoffgas, wodurch ein dunkler Niederschlag von Schwefelkupfer und Schwefelzinn entstand, dessen Gewicht 0,012 Grammen = 0,219 Procent betrug.

Das erhaltene Filtrat wurde von dem Schwefelwasserstoff befreit, das Eisen durch chlorsaures Kali in Chlorid verwandelt und durch neutrales bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Dieser Eisenniederschlag wurde mit dem auf gleiche Weise aus der Königswasser-Lösung gefällten Eisen vereinigt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die vereinigten Niederschläge lieferten 7,133 Grammen Eisenoxyd, welches mit seinem gleichen Gewichte kohlensaurem Natron geglüht wurde. Die Masse wurde dann mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, und die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak gefällt.

Der erhaltene Niederschlag gab nach dem Glühen 0,25 phosphorsaure Talkerde, enthaltend 0,016 Phosphorsäure. Nach Abzug dieser Phosphorsäure bleiben also für das Eisenoxyd 7,117 Grm. = 4,984 Grm. Eisen = 91,635 pC.

Die übrige Phosphorsäure, welche in der Lösung zurückgeblieben war, wurde auf dieselbe Weise gefällt; sie lieferte 0,013 Talkerdesalz, so dafs also die Gesammtmenge des Phosphors 0,01066 oder 0,195 Procent beträgt.

Nickel und Kobalt wurden durch Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag wieder in Königswasser gelöst und aus dieser Lösung die beiden Metalle durch kaustisches Kali heifs ausgefällt. Der Niederschlag gab nach dem Glühen 0,480 Grm. Oxyd mit etwas Mangan und Kieselsäure.

Die Trennung des Nickels von dem Kobalt wurde nach der von Liebig angegebenen Methode bewerkstelligt. Die Oxyde nämlich wurden wieder gelöst, mit Kali gefällt, und noch feucht auf dem Filtrum durch ein Gemische von Blausäure und Kali gelöst. Hierbei blieben das Mangan und die Kieselerde, welche letztere durch das Kali und die Filtra in die Lösung gekommen war, zurück. Geglüht und gewogen betrugen sie 0,020 Grammen. Dieser Rückstand wurde mit

Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die zurückbleibende Kieselerde auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen; sie betrug 0,013 Grm., es bleibt also für Manganoxyd 0,007 Grm., entsprechend 0,092 pC. Manganmetall. Von der wirklichen Anwesenheit des Mangans hatte ich mich durch die Reaction mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure überzeugt.

Die Lösung des Kobalts und Nickels wurde gekocht und hierauf mit reinem Quecksilberoxyd digerirt. Der Nickel-Niederschlag gab nach dem Glühen an der Luft 0,404 Grm. Nickeloxydul, entsprechend 0,318 Grm. Nickel = 5,846 pC. Das Filtrat von dem Nickel wurde angesäuert, und das Kobalt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt.

Nach dem Glühen wog es 0,056 Grm., entsprechend 0,04405 Kobalt = 0,809 Procent.

Um den in Salzsäure unlöslichen Rückstand näher zu untersuchen, wurden 25,037 Grm. des Eisens längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt; es blieben 0,806 Grm. oder 3,21 Procent ungelöst zurück.

Dieser Rückstand besteht meist aus kleinen, eckigen, sehr magnetischen Stückchen von Tombackfarbe, wie Magnetkies, und aus feinen schwarzen Schuppen, beide schon unter der einfachen Loupe erkennbar.

Bei 45 facher Vergröfserung sieht man aufserdem stahlfarbene, lange, scharfe Prismen, ferner Stückchen von einem bräunlichen, durchscheinenden Mineral, und einzelne farblose, durchscheinende, abgerundete Körnchen, wie Quarzsandkörner.

Zur Entscheidung der Frage, ob dieser Rückstand Graphit oder überhaupt Kohle enthält, da bei der Beschreibung dieses Meteoreisens angegeben wird, dafs es eine Substanz eingemengt enthalte, die wie Graphit aussehe, wurde derselbe in eine Kugelröhre gefüllt, und in einem Strom von getrocknetem und von aller Kohlensäure sorgfältig befreitem Sauerstoffgas

verbrannt. Das entweichende Gas wurde durch eine Röhre über Bleisuperoxyd und hierauf durch klares Barytwasser geleitet, welches in einem Liebig'schen Kaliapparat enthalten war. Sobald der Rückstand im Sauerstoffgas zu verbrennen anfing, trübte sich das Barytwasser, und es entstand ein ansehnlicher Niederschlag von kohlensaurer Baryterde, die nachher noch näher geprüft und als solche erkannt wurde, so dafs also dieser Versuch mit Sicherheit beweist, dafs im Meteoreisen Kohlenstoff vorkommt, was von Manchen bezweifelt wurde.

Nach längerer Behandlung im Sauerstoffgas wurde der Rückstand nochmals unter dem Mikroscope untersucht.

Es zeigten sich noch viele unoxydirte magnetische Stückchen; er wurde daher mit Königswasser digerirt, gewaschen und nochmals in Sauerstoffgas geglüht. Nun blieb ein weifses Pulver zurück, welches aus weifsen, undurchsichtigen, mikroscopischen Stückchen und einzelnen klaren, abgerundeten, wie Quarzsand aussehenden Körnern bestand. Auch ritzten sie nicht in Bergkrystall, dagegen aber in Glas.

Bei dieser Untersuchung wurde blofs der Graphit und der Quarz bestimmt. Der Graphit betrug 0,200 Grm. = 0,798 pC.; der Quarz 0,020 Grm. = 0,079 pC.

Es wurden also in 100 Gewichtstheilen des Meteoreisens von Cosby's Creek gefunden :

Eisen	91,635	Davon unlöslich in Salzsäure :
Nickel	5,846	3,21
Kobalt	0,809	bestehend aus :
Phosphor	0,195	Phosphornickeleisen
Kupfer, Zinn	0,219	Graphit
Mangan	0,092	Quarz.
Graphit	0,798	
Quarz	0,079	
Schwefel	?	
	99,673	

Beiträge zur Kenntnifs der in den Schwämmen enthaltenen Säuren;
von *P. Bolley.*

Der Saft der meisten frischen, noch nicht in Fäulnifs übergegangenen Schwämme reagirt deutlich sauer, so dafs ein Lackmuspapier von dem feuchten Fleisch derselben sehr stark geröthet wird; unsere Kenntnisse von den diese Reaction bedingenden Säuren sind aber noch sehr mangelhaft. Zu Braconnot's Untersuchungen*), der zwei Säuren, die *Boletsäure* und die *Schwamm-* oder *Pilzsäure* in diesen Gewächsen gefunden und beschrieben hat, ist wenig hinzugekommen. Einige Notizen von Riegel**) über diesen Gegenstand liefern höchstens eine allgemeine Bestätigung der Wahrnehmungen Braconnot's. Schlofsberger's und Döpping's***) Arbeit betreffen andere Seiten der chemischen Constitution der Schwämme; eine Vervollständigung der Untersuchungen dieser Chemiker, die am Schlufs ihrer Abhandlung in Aussicht gestellt wird, und die sich namentlich über die Natur der Säuren in den Schwämmen verbreiten soll, ist meines Wissens bis jetzt nicht erschienen.

Clavaria flava.

Von mehreren Specien von Schwämmen, die ich im vorigen Jahre sammeln liefs, hatte ich in gröfster Menge die Clavaria flava zur Verfügung. Es wurde der Saft abgeprefst, das Fleisch mit Wasser angerührt nochmals geprefst, die Flüssigkeiten durchgeseiht und auf dem Wasserbade abgedampft. Das beinahe trockene Extract wurde in ein Glas

---

*) Annal. de Chim. LXXIX, 293 und LXXXVII, 242 (1810).

**) Jahrbuch für pract. Pharmacie VII, 290 (1843).

***) Diese Annalen, LII, 102 (1844).

gebracht, mit Weingeist übergossen und mit Blase verbunden stehen gelassen. Nach einigen Wochen waren aus der braunen Masse viele beinahe weifse Haufkrystalle von strahligem Gefüge ausgeschieden, die mechanisch von der Masse getrennt sich als *Mannit* zu erkennen gaben. Der Saft wurde mit destillirtem Wasser übergossen, heifs filtrirt, das Filtrat mit Weingeist versetzt, der eine schleimige Masse ausschied, die durch Coliren getrennt und mit Wasser gekocht nur wenig saure Reaction zeigte. Die weingeistige Lösung aber reagirte stark sauer, sie wurde mit Bleizuckerlösung versetzt, es entstand ein weifslicher Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen wurde. (In dem Filtrat fanden sich neben Essigsäure, Bleizucker, Mannit, ein braungelber, durch Alkalien blauroth werdender Farbstoff, und die Flüssigkeit zeigte mit kalter starker Kalilauge versetzt deutliche Ammoniakreaction.)

Der Bleiniederschlag wurde in Wasser vertheilt mit einem Strom Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt und auf dem Wasserbad verdampft. Es wurden ziemlich wohl ausgebildete gelbliche Krystalle von der Form rhombischer Säulen mit schief aufgesetzter Endfläche erhalten. Von der Mutterlauge getrennt zeigten sie sich nicht frei von Aschenbestandtheilen, und zwar war Kali und Kalkerde in der Asche zu erkennen. Durch Lösen, Fällen mit Bleizucker, Auswaschen, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen wurden fast farblose Krystalle mit viel geringerem Aschengehalt erhalten. Das Pulver derselben hinterliefs beim Erhitzen auf Platinblech keine Kohle, die Krystalle konnten im Glaskolben ohne merklichen Rückstand sublimirt werden. Das Sublimat bildete lange farblose, spiefsige Krystalle. Die Lösung der nicht sublimirten Krystalle gab mit Chlorcalciumlösung sowohl als mit *Gypswasser* starke Niederschläge bei Zusatz einer Spur von Ammoniak, die ganz das characteristische Ansehen *kleesauren Kalkes* hatten.

Die ganze noch übrige geringe Menge der Krystalle wurde zur Darstellung eines Bleisalzes verwendet. Von dem mit Bleizuckerlösung erhaltenen, gut ausgewaschenen und bei 120° C. getrockneten Niederschlag wurden 0,865 Grm. verbrannt und lieferten einen Rückstand von 0,649 Grm. Gewicht, der aus 0,555 Grm. Bleioxyd und 0,094 Grm. metallischem Blei bestand. Derselbe beträgt an Bleioxyd 75,86 pC. vom Gewicht des Niederschlags.

Der Rest, 0,663 Grm. betragend, wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und lieferte 0,196 Grm. = 29,56 pC. Kohlensäure = 8,06 pC. Kohlenstoff.

Es zeigte sich eine Wasserbildung, 0,012 Grm. entsprechend, die zu übersehen ist.

Das kleesaure Bleioxyd hat die Zusammensetzung :

			gefunden
PbO	75,676	PbO	75,86
C_2O_3	24,324	C_2O_3	24,18
	100,000		99,94

womit, zusammengehalten mit der Reaction auf Gypslösung, zur Genüge die *Kleesäure* als die in diesem Schwamm vorwaltende Säure dargethan ist.

Agaricus piperatus.

Auch von diesem Schwamm hatte ich einen Vorrath, der mich auf hinlängliche Ausbeute an Säure hoffen liefs. Ich verfuhr ganz wie mit dem vorigen Schwamm. Eine ziemlich beträchtliche Menge Mannit fand sich in dem mit Weingeist übergossenen Extract nach einigen Wochen auskrystallisirt. Es wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, filtrirt und das Filtrat abgedampft. Es schieden sich gelbliche, verworrene, körnige Krystalle aus, deren Lösung die Reaction auf *Gyps nicht zeigte.* Wiederlösen, neues Fällen mit Bleizucker, Wie-

derzerlegen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Verdampfen wurde angewandt, um fast farblose kleine Krystalle zu gewinnen. Die Ausbeute war so gering, dafs aufser einer ganz kleinen Probe, womit die Sublimirbarkeit der Krystalle gezeigt wurde, alles zu einer Verbrennung verwendet werden mufste.

0,325 Grm. der bei 100° C. getrockneten Masse lieferte :

0,500 Grm. Kohlensäure	=	41,84 pC.	Kohlenstoff
0,103 Grm. Wasser	=	3,52 pC.	Wasserstoff
dazu	=	54,64 pC.	Sauerstoff
		100,00.	

Die Fumarsäure enthält in 100 :

41,38	= 8	Aeq.	Kohlenstoff
3,45	= 4	„	Wasserstoff
55,17	= 8	„	Sauerstoff
100,00.			

Ich habe bis jetzt weder aus diesem Schwamm, noch aus einem andern (ich hatte noch Agaricus muscarius und Hydnum repundum in Arbeit) mehr Material darstellen können, um diesem mit so geringer Menge erhaltenen Resultat mehr Sicherheit zu geben. Ich mufs aber auf die Arbeiten von Braconnot und Riegel zurückkommen, um, soweit man aus dem unbestimmten Character derartiger Angaben Folgerungen ziehen darf, daraus mit mehr Wahrscheinlichkeit herzuleiten, dafs sie mit derselben Säure zu thun hatten, wie ich; dafs ihre *Boletsäure wohl nichts anderes als Fumarsäure ist.* Ich stelle ihre Angaben über die Boletsäure zusammen mit dem, was andere Autoren von der Fumarsäure angeben.

Die Boletsäure.	*Die Fumarsäure.*
1. Ist farblos.	1. Ist farblos.
2. Stark sauer und geruchlos.	2. Stark sauer.
3. Krystallisirt (in vierseitigen Prismen? Riegel).	3. Krystallisirt in Nadeln (Pfaff), in blumenkohlartig zusammengehäuften Krystallen (Schödler).

Die Boletsäure.	*Die Fumarsäure.*
4. Läſst sich unzersetzt sublimiren (Braconnot).	4. Schmilzt bei starker Hitze, verdampft über 200° C., wobei sie sich gröſstentheils unverändert sublimirt.
5. Löst sich in 181 Th. Wasser von 20° (Braconnot). Löst sich in 160 Th. Wasser von 20° (Riegel).	5. Löst sich in 210 Th. Wasser von 12° (Lassaigne). Löst sich in 216 Th. Wasser von 17° (Probst). Löst sich in 390 Th. Wasser von 10° (Winkler).
6. Löst sich in 25 Th. Weingeist? (Braconnot). Löst sich in 40 Th. Weingeist von 0,845 spec. Gew. (Riegel).	6. Löst sich in 21 Th. Weingeist von 76 pC. (Probst).
7. Fällt Eisensalze *vollständig* aus ihren Lösungen (Braconnot), nur Eisenoxydulsalze (Riegel). Das boletsaure Eisenoxyd ist rostfarben und ist darstellbar aus Eisenoxydlösungen mit freier Boletsäure oder einem löslichen boletsauren Salze.	7. Die wässerige Säure fällt das schwefelsaure Eisenoxyd bräunlichgelb (Lassaigne). Das fumarsaure Ammoniak oder Natron giebt mit Eisenchlorid einen blaſs braunrothen Niederschlag, nicht in überschüssigem Ammoniak löslich (Winkler). Der Niederschlag ist gemsfarbig (Pelouze). Es bleiben nur Spuren von Eisenoxyd ungefällt (Riekher).
8. Unlöslich sind das Blei- und Silbersalz (Braconnot).	8. Das neutrale Bleisalz löst *sich* fast gar nicht in kaltem Wasser (Riekher). Das fumarsaure Silberoxyd löst sich nicht in Wasser (Winkler, Pelouze).
9. Schwerlöslich sind das Kupfer- und Barytsalz (Braconnot).	9. Das fumarsaure Kupferoxyd löst sich nicht in Wasser oder Weingeist (Winkler). Das fumarsaure Kupferoxyd löst sich schwer in Wasser und Weingeist (Riekher). Der fumarsaure Baryt löst sich schwer in Wasser und Weingeist (Riekher).
10. Das Kalisalz ist leicht löslich, aber schwer in Krystallen zu erhalten (Braconnot).	10. Das Kalisalz efflorescirt leicht beim Abdampfen der Lösung, setzt aber auf dem Boden glänzende gestreifte Säulen ab. Bisweilen giebt die Lösung beim Abdampfen eine Flüssigkeit, welche sich in 12 bis 24 Stunden in ein Krystallpulver vereinigt (Riekher).
11. Das Ammoniaksalz krystallisirt in vierseitigen Prismen (Braconnot).	11. Saures fumarsaures Ammoniak bildet wasserhelle glänzende, gerade vierseitige Säulen (Winkl.).

Das Fehlen irgend eines Widerspruchs zwischen dem Verhalten der Fumarsäure und der Boletsäure, für welche letztere ich alle aufgezeichneten Merkmale des Entdeckers anführte, einerseits und die Elementaranalyse anderseits heben wohl jeden Zweifel, dafs die im Pflanzenreich so weit verbreitete Fumarsäure auch die saueren Eigenschaften der Schwämme bedinge, in welchen sie Braconnot als eine eigenthümliche Säure gefunden haben wollte.

Agaricus muscarius.

In diesem Schwamme wollte ich die Bestätigung des Vorkommens der Kleesäure oder Fumarsäure in den Schwämmen suchen. Ich habe aber nur finden können, dafs die auf ähnliche Weise, wie beschrieben worden, gefundene sauere, aus dem Bleisalz abgeschiedene Flüssigkeit die Reaction auf Gypslösung nicht zeigte. Von der Säure selbst erhielt ich weder Krystalle, noch überhaupt so viel, dafs ich ein reines Salz hätte darstellen können. Es ist bei allen den Versuchen, die ich mit Schwämmen vornahm, mir vorgekommen, dafs trotz sehr sauerer Reaction des frischen Fleisches, die aus ziemlich grofsen Massen von Schwämmen ausgeschiedenen Extracte nur mit Mühe so viel reines Product lieferten, als zur Auffindung unzweifelhafter characteristischer Merkmale nöthig ist. Bei dem Fliegenschwamm stiefs ich aber auf eine andere Säure, deren Gegenwart ich als ganz sicher glaube angeben zu können.

Das mit Weingeist übergossene Extract war ziemlich dünnflüssig und beinahe klar geworden; es wurde filtrirt und das Filtrat zeigte mit Wasser versetzt eine starke milchige Trübung, die sich bei stärkerem Wasserzusatz mehrte. Es wurde filtrirt, das Filter, auf welchem die weifsen Flocken hängen blieben, mit heifsem Weingeist ausgekocht; die Flüssigkeit zeigte mit Wasser versetzt neue weifse Trübung,

reagirte stark sauer und gab, sich selbst überlassen, nach dem Verdunsten des Weingeists kleine blumenkohlähnlich gehäufte sauere Krystallgruppen, von stark ranzigem Geschmack. Die Krystalle lösten sich in Aether und Weingeist leicht. Zu einer Elementaranalyse reichte die gewonnene Quantität nicht aus. Mit starkem Ammoniak erwärmt löste sich die Säure; beim Erkalten der Lösung schied sich eine gallertartige Masse aus. Ich stellte das Natronsalz durch Kochen mit kohlensaurem Natron, Verdampfen und Aufnehmen in absolutem Alkohol dar, und aus der Lösung das Silbersalz durch Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd; es entstand ein schmutzig weifser, am Licht sich bläuender, beim Erwärmen schmelzender und unangenehm riechender Niederschlag. Dies Verhalten der Ammoniak- und Silberverbindung trifft mit demjenigen zusammen, was Schnedermann und Knop von der *Lichenstearinsäure* angeben, mit deren physikalischen Eigenschaften die von mir gefundene Säure grofse Aehnlichkeit zeigt.

Diese Annahme, deren Bekräftigung mir wahrscheinlich mit dem ursprünglich vorhandenen Material gelungen wäre, wenn die Trebern nach dem Auspressen des Saftes noch vorhanden und mit Weingeist ausgezogen worden wären, wird noch von einer andern Seite her unterstützt. Im isländischen Moos fand Pfaff die Fumarsäure, Schnedermann und Knop in dem gleichen Kryptogamen die Lichenstearinsäure. Man darf wohl daran glauben, dafs sich dieselben auch in Pilzen nahe beisammen finden; ich werde jedoch suchen, diefs über das Stadium der Vermuthung zu erheben, sobald ich in diesem Jahre die betreffenden Schwämme bekommen kann.

Ich mufs zum Schlufs einer Bemerkung Erwähnung thun, die L. Gmelin in seinem Handbuch der Chemie in Betreff

der *Pilz-* oder *Schwammsäure* macht. Er zählt diese, angeblich in vielen Schwämmen aufgefundene Säure, im Anhang zur *Aepfelsäure* auf, und sagt, dafs sie wahrscheinlich mit der Aepfelsäure *identisch* sey. Ich kann, da ich nur mit einer beschränkten Zahl von Schwämmen arbeitete, mir kein Urtheil über diese Meinung erlauben, aber ich gab mir bei Erzeugung der Bleiniederschläge aus den Schwammextracten, durch Gmelin's Vermuthung veranlafst, besondere Mühe, zu beobachten, ob der flockige Bleiniederschlag nach einiger Zeit sich verändere und zu Nadeln sich gruppire; in keinem einzigen Falle aber bemerkte ich diefs Verhalten, das doch für die Aepfelsäure ziemlich characteristisch ist. Die Fumarsäure (Boletsäure) ist wohl in dieser Pflanzenfamilie ziemlich verbreitet; fände sich daneben die Aepfelsäure (Pilzsäure), so wäre diefs darum nicht uninteressant, weil trotz der inneren Verwandtschaft dieser beiden Säuren sie sonst noch nicht neben einander fertig gebildet im Pflanzenkörper gefunden wurden.

Vorläufige Notiz über ein jodhaltiges Mineralwasser; von *Demselben.*

In Birmenstorf nahe bei Baden in der Schweiz, demselben Orte, wo man vor einigen Jahren Bittersalz und ein starkes Bitterwasser auffand, begegnete man bei Nachgrabung in den wahrscheinlich dem Keuper angehörenden Gypsen einem neuen, bis jetzt nur in unbedeutender Menge hervorquellenden Mineralwasser. Dasselbe verdient aber jetzt schon in hohem Grad die Beachtung der Naturforscher; es enthält einige Procente Kochsalz, ziemlich viel schwefelsaure Salze, und

Jodverbindungen in so bedeutender Menge, dafs es noch bei sechsfacher Verdünnung das Stärkmehl tief blau färbt. Die ausführliche Analyse will ich verschieben, bis die Wassermenge etwas beträchtlicher und constant ist. Es ist indessen während der weiteren Nachgrabung Vorsorge getroffen, dafs das Ausfliefsende gesammelt, und aräometrisch so wie volumetrisch auf den Kochsalzgehalt täglich geprüft werden könne.

Beiträge zur analytischen Chemie;

von *W. Gibbs* *).

In einer interessanten Abhandlung über die Analogie in den chemischen Eigenschaften des Bleihyperoxyds und des sogenannten Ozons **) hat Schönbein auf die beachtenswerthe Thatsache aufmerksam gemacht, dafs das Mangan aus seinen Lösungen in Salzsäure und Schwefelsäure durch Bleihyperoxyd vollständig ausgefällt wird, wobei eine Verbindung von Bleihyperoxyd und Manganhyperoxyd entsteht. Ein Theil des Bleies wird zu gleicher Zeit zu Oxyd reducirt und vereinigt sich mit der Säure, mit welcher das Mangan verbunden war. Die oxydirende Einwirkung, welche hierbei statt hat, kann dargestellt werden durch die Gleichung :

$$PbO_2 + MnO . XH = MnO_2 + PbX + HO.$$

Schönbein scheint nicht die Wichtigkeit dieser Beobachtung für die analytische Chemie beachtet zu haben. Bei sorgfältiger Untersuchung dieses Gegenstandes bin ich zu dem Resultat gekommen, dafs Bleihyperoxyd eins der schätzbarsten

---

*) Silliman's Amer. Journ. [2] XIV, 204.

**) Pogg. Ann. LXXVIII, 162.

Hülfsmittel für die analytische Chemie abgiebt, da mittelst desselben das Mangan leicht und vollständig von vielen andern Basen ohne Anwendung von Ammoniaksalzen abgeschieden werden kann. Die Anwendung des Ammoniaks macht bekanntlich nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführte Analysen mühsamer und ungenau, sey es nun durch die Zahl der damit verbundenen Operationen, die Absorption von Kohlensäure aus der Luft oder den unvermeidlichen Verlust bei Verjagung der Ammoniaksalze durch Hitze. Die von mir festgestellten Thatsachen, welche der Anwendung des Bleihyperoxyds in der analytischen Chemie als Basis dienen, sind folgende:

1) Bleihyperoxyd fällt das Mangan vollständig aus seinen neutralen Lösungen in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, langsam in der Kälte, aber sehr rasch beim Digeriren oder Kochen.

2) Die Anwesenheit eines Ueberschusses von Salzsäure oder Schwefelsäure verhindert nicht die vollständige Fällung des Mangans; in diesen Fällen wird indefs Chlor oder Sauerstoff frei, und die Menge des aufgelösten Bleis ist gröfser, als die dem Gewicht des gefällten Mangans entsprechende. Ein solcher Ueberschufs von Säure ist möglichst zu vermeiden.

3) Die Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure verhindert die Fällung des Mangans, da, wie Crum schon vor langer Zeit zeigte, hierbei Uebermangansäure gebildet wird und in Lösung bleibt.

4) Weinsäure und diejenigen organischen Substanzen, welche auf Kosten des Bleihyperoxyds verbrannt werden, hindern die Fällung des Mangans nicht. Die organische Substanz wird zuerst durch den Sauerstoff des Bleihyperoxyds zerstört, und nachher wird das Mangan durch den Ueberschufs des zugesetzten Hyperoxyds gefällt. Ist die Menge der vorhandenen organischen Substanz grofs, so ist es stets besser,

das Mangan vermittelst Schwefelammonium auf die gewöhnliche Weise abzuscheiden.

5) Wenn indeſs Oxalsäure zugegen ist, so kann sowohl der Verbrauch von einer unpassenden Menge Bleihyperoxyd, als auch der Gebrauch von Schwefelammonium durch die Anwendung von Chlor oder Brom vermieden werden. Jedes dieser Reagentien verwandelt oxalsäure Salze rasch in kohlensaure Salze, nach der bekannten Zersetzung : $RO, C_2O_3 + Br = R\,Br + 2\ CO_2$.

6) Die Gegenwart überschüssiger freier Essigsäure oder Bernsteinsäure verhindert nicht die vollständige Fällung des Mangans durch Bleihyperoxyd.

7) Dieselbe Bemerkung gilt für die Gegenwart von schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak und Chlorammonium, und mithin wahrscheinlich für die von allen Ammoniaksalzen.

8) Eisenoxydulsalze werden durch Bleihyperoxyd oxydirt und theilweise gefällt.

9) Dieselbe Bemerkung gilt für Kobaltsalze; die Fällung ist selbst bei längerem Digeriren auf dem Sandbad nicht vollständig.

10) Die Nickelsalze und Zinksalze werden durch Bleihyperoxyd nicht gefällt, und das Nickel dadurch nicht höher oxydirt.

11) Bleihyperoxyd, welches von Bleioxyd ganz frei ist, fällt nicht Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia oder Thonerde aus ihren Lösungen. Dieselbe Bemerkung gilt, wie vorauszusehen war, für die alkalischen Basen. Die Anwendung dieser Thatsachen für die quantitative Trennung des Mangans von den oben erwähnten Basen, mit Ausnahme von Eisen und Kobalt, liegt nahe. Die verschiedenen Fälle verdienen jedoch, abgesondert betrachtet zu werden.

Trennung des Mangans von Kali und Natron. — Bleihyperoxyd wird der neutralen Lösung der drei Basen in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure zugesetzt, und das Ganze dann

eine Stunde lang auf dem Sandbad bei 85° digerirt, unter häufigem Umrühren der Flüssigkeit mittelst eines Glasstabs. Für je Ein Gramm zu analysirender Substanz hat man etwa fünf Gramm Bleihyperoxyd zu nehmen. Nach dem Digeriren wird die Lösung filtrirt und die auf dem Filter bleibende Masse mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filtrat enthält die alkalischen Basen und Blei, ist aber frei von Mangan. Das Blei wird mittelst Schwefelwasserstoff entfernt, und in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit werden die Alkalien auf die gewöhnliche Weise bestimmt; da keine Ammoniaksalze zugegen sind, bietet die Bestimmung der Alkalien keine Schwierigkeit, wenn sie als Chloride vorhanden sind. Ist nur ein einziges Alkali vorhanden, so läfst sich die Menge desselben einfach durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes ermitteln. — Die ausgewaschene Masse auf dem Filter besteht nur aus den Hyperoxyden von Blei und Mangan. Das Filter wird getrocknet, in einem Porcellantiegel geglüht und dann mit rauchender Salpetersäure erhitzt, welche rasch eine farblose Lösung bildet. Diese wird mit hinreichend viel Wasser verdünnt, und das Blei mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur Mangan, welches wie gewöhnlich mittelst kohlensauren Natrons bestimmt werden kann. — Bei dem eben beschriebenen Verfahren ist es fast immer am besten, die zu trennenden Basen in die Form von Chloriden zu bringen. Die Trennung des Bleis ist viel weniger leicht, wenn schwefelsaure Salze vorhanden sind, während andererseits die Gegenwart von Salpetersäure die nachherige Bestimmung der Alkalien erschwert. Wenn jedoch nur Ein Alkali mit Mangan zusammen ist, läfst sich auch eine Lösung der salpetersauren Salze anwenden, da in diesem Falle das Alkali nach der Abscheidung des Bleis mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol, nach der von Rose beschriebenen Methode,

bestimmt werden kann. Ist die Lösung der Basen sauer, so kann sie mittelst kohlensauren Bleioxyds neutralisirt werden; doch ist diefs möglichst zu vermeiden, da es nicht vortheilhaft ist, mehr Blei in die Lösung zu bringen, als unumgänglich nothwendig ist.

Wenn, wie es meist bei Mineralanalysen der Fall ist, Eisen mit dem Mangan und den Alkalien zusammen vorkommt, so ist es sehr vortheilhaft, das Eisen mittelst Chlor oder Brom in Oxyd zu verwandeln und es dann von den andern Basen mittelst kohlensauren Baryts zu trennen. Nach der Trennung des Eisens läfst sich das Mangan von den Alkalien nach dem oben beschriebenen Verfahren trennen, da die Anwesenheit eines Barytsalzes nicht störend einwirkt.

Trennung des Mangans von Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia und Thonerde. — Die Trennung des Mangans von diesen Basen läfst sich auf dieselbe Weise ausführen, welche oben für die Trennung von den Alkalien beschrieben wurde. Sind auch Alkalien in der Lösung, so müssen alle Basen wo möglich als Chloride vorhanden seyn. Ist dies indefs nicht der Fall, so ist es am passendsten, die Basen in der Form von salpetersauren Salzen anzuwenden, wobei der geringste Ueberschufs von freier Salpetersäure zu vermeiden ist. Wenn Magnesia oder Thonerde zugegen ist, ist es zweckmäfsig, nach dem Digeriren auf dem Sandbad und vor dem Filtriren einige Tropfen Salpetersäure zuzusetzen; dies darf indefs erst geschehen, wenn die Lösung fast ganz erkaltet ist und wenn keine Alkalien zugegen sind. Ist auch Eisen vorhanden, aber keine Alkalien, so läfst sich dies in Oxyd verwandeln und durch Ammoniak niederschlagen, und dann das Mangan aus dem Filtrat durch Bleihyperoxyd abscheiden. In diesem Falle enthält natürlich der Niederschlag von Eisenoxyd auch Mangan, welches auf die gewöhnliche Weise zu trennen ist. Sind auch Alkalien zugegen, so läfst

sich das Eisen und die Thonerde mittelst kohlensauren Baryts trennen, und dann das Mangan wie oben angegeben bestimmen, wodurch die Anwesenheit von Ammoniaksalzen in der Flüssigkeit vermieden wird.

Trennung des Mangans von Zink und Nickel. — Das in diesem Falle zu befolgende Verfahren ist dasselbe, wie in dem vorhergehenden. Der Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zu der Lösung nach dem Digeriren und Abkühlen ist vortheilhaft, da so der Fällung einer Spur Zink oder Nickel durch eine etwa vorhandene kleine Menge Bleioxyd vorgebeugt wird. Das Bleihyperoxyd ist ein besonders schätzbares Reagens für die Trennung von Mangan und Zink, aber weniger brauchbar, wenn Mangan von Nickel zu trennen ist, da dies Metall gewöhnlich mit Kobalt zusammen vorkommt. Wenn Kobalt und Nickel zusammen von Mangan zu trennen sind, scheint Ebelmen's Methode *) jeder andern vorzuziehen zu seyn. Aus dem bereits (unter 8 und 9) Angegebenen geht hervor, dafs Bleihyperoxyd nicht dazu angewendet werden kann, Mangan von Eisen und Kobalt zu trennen. Andererseits ist es jedoch höchst wahrscheinlich, dafs mittelst dieses Reagens das Mangan vollständig von Beryllerde, Zirkonerde und den Metallen aus der Gruppe des Cers getrennt werden kann. Doch habe ich hierüber keine eigenen Erfahrungen.

Für die Analyse eines Minerals, welches Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Mangan, Kalk, Magnesia und Alkalien enthält, schlage ich folgendes Verfahren vor, welches mir mit Wahrscheinlichkeit vortheilhaft zu seyn scheint. Die Kieselerde ist zuerst in der gewöhnlichen Weise mittelst Salzsäure oder Flufssäure zu trennen. Die Lösung der Basen wird dann, nach Verwandlung des Eisens in Oxyd, mit kohlensaurem

---

*) Diese Annalen LXXII, 329. D. R.

Baryt behandelt, um die Thonerde und das Eisen zu trennen. Zu dem Filtrat wird Bleihyperoxyd gesetzt, um das Mangan zu trennen. Das Filtrat wird, nach der Abscheidung des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff, Baryt, Kalk, Magnesia und die Alkalien enthalten, die in der gewöhnlichen Weise zu trennen sind. Es läfst sich so grofsentheils, wenn nicht gänzlich, die Anwesenheit von Ammoniaksalzen vermeiden, und genauere Bestimmungen des Kalks und des Mangans, als nach dem gewöhnlichen Verfahren, lassen sich so erhalten.

Da die Untersuchungen, die den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ausmachen, hauptsächlich qualitativer Art waren, mufste es mir von besonderer Wichtigkeit seyn, ein hinreichend empfindliches Reagens auf Mangan zu haben. Crum's Verfahren *) erwies sich als vor allen andern vortheilhaft; aber da in der Originalabhandlung, in welcher dies Verfahren beschrieben wurde, die Reaction nur als eine sehr empfindliche bezeichnet wurde, ohne Angabe der Umstände, welche sie abändern oder verhindern, so mufste ich diesen Punkt zum Gegenstand besonderer Untersuchungen machen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind folgende :

1) Mittelst Crum's Verfahren läfst sich leicht die Anwesenheit von $\frac{1}{1000000}$ Mangan in einer farblosen Flüssigkeit nachweisen. Bei geeigneter Sorgfalt läfst sich eine noch weit kleinere Menge dieses Metalls auffinden, aber die obige Angabe wird eine gute Grenze für die Praxis, was die Empfindlichkeit der Reaction betrifft, abgeben.

2) Für diese Reaction kann das Mangan als Chlorid, als salpetersaures, schwefelsaures oder phosphorsaures Salz vorhanden seyn, ohne dafs der Erfolg beeinträchtigt wird.

3) Die Anwesenheit von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, selbst in bedeutendem Ueberschufs, beeinträchtigt die Empfindlichkeit dieser Reaction nicht merklich.

*) Diese Annalen LV, 219. D. R.

4) Die Anwesenheit einer kleinen Menge von Chlorammonium beeinträchtigt die Reaction nicht. Wenn indefs das Chlorammonium in grofsem Ueberschufs zugegen ist, mufs man eine sehr grofse Quantität Bleihyperoxyd zusetzen, um die characteristische rosenrothe oder violette Färbung zu erhalten, da das Blei, so lange Chlorammonium in der Lösung ist, zu Chlorblei wird. In diesem Falle ist es mithin besser, die zu prüfende Flüssigkeit mittelst Schwefelammonium zu fällen, und dann den Niederschlag mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd zu prüfen.

5) Wenn organische Substanzen zugegen sind, ist die Lösung entweder einzudampfen und der Rückstand zu glühen, oder die Lösung mittelst Schwefelammonium zu fällen und der Niederschlag zu prüfen. Das erstere Verfahren würde wohl bei der Untersuchung von Mineralwassern am geeignetsten seyn.

6) Die auf Mangan zu prüfenden Basen können als salpetersaure oder schwefelsaure Salze oder als Chloride zugegen seyn. In dem letzteren Falle zeigt sich die characteristische violette oder rosenrothe Färbung bei dem Kochen mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd, wenn auch zugleich Chlor reichlich aus der Flüssigkeit entwickelt wird.

7) Die Gegenwart von Eisen, selbst von einem bedeutenden Ueberschusse dieses Metalls, beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Reaction nicht merklich.

8) Die Anwesenheit eines Ueberschusses eines Nickelsalzes hebt die Reaction des Mangans vollständig auf, indem sich die violette Färbung der Uebermangansäure in der grünen des Nickelsalzes verliert.

9) Die Anwesenheit eines kleinen Ueberschusses eines Kobaltsalzes beeinträchtigt die Reaction auf Mangan nicht wesentlich. Doch ist es bei directer Anwendung von Crum's Verfahren

nicht möglich, die Anwesenheit einer kleinen Menge Mangan in einer grofsen Menge einer Kobaltverbindung zu entdecken.

10) Die Schwierigkeit, welche für die Anwendung der von Crum angegebenen Reaction bei der Anwesenheit von Kobalt oder Nickel sich erhebt, kann durch das folgende Verfahren vollständig umgangen werden, welches auf die von Maumené gemachte Beobachtung gegründet ist, dafs die Farben der Lösungen von Kobalt und von Nickel zu einander complementär sind. Die Lösung von Kobalt, welche auf Mangan zu prüfen ist, mufs zuerst so vollständig als möglich von Arsen, Kupfer und Eisen befreit werden. Einem Theil dieser Lösung wird in einem Proberöhrchen so viel von einer Lösung eines reinen Nickelsalzes allmälig zugesetzt, bis die Färbung der Mischung ganz verschwunden oder doch wenigstens fast unmerklich geworden ist. Salpetersäure und Bleihyperoxyd werden dann zugesetzt, und das Ganze einige Secunden lang gekocht, wo die charakteristische Färbung sich zeigt, wenn nur eine Spur Mangan vorhanden ist. Dasselbe Verfahren wird bei der Prüfung von Nickellösung auf einen kleinen Gehalt an Mangan angewendet; in diesem Falle wird eine reine Kobaltlösung zugesetzt, bis die ursprünglich grüne Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Selten nur erhält man so eine vollkommen farblose Mischung; gewöhnlich zeigt die gemischte Flüssigkeit eine schwache bräunliche Färbung, ähnlich der von käuflicher Schwefelsäure. Diese Färbung ist indefs auf das Resultat ohne Einflufs.

11) In allen Fällen, wo die von Crum angegebene Reaction angewendet wird, mufs die Flüssigkeit gleich nach dem Kochen und dem Absetzen des überschüssigen Bleihyperoxyds beobachtet werden, da die Färbung verschwindet, wenn die Flüssigkeit der Luft und dem Licht ausgesetzt ist.

Die Zusammensetzung der schwarzen Substanz, welche aus Manganlösungen durch Bleihyperoxyd niedergeschlagen

wird, ist noch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt worden, wegen der Schwierigkeit, sie ganz frei von einem Ueberschufs an Bleihyperoxyd zu erhalten; ich beabsichtige, diesen Gegenstand in einer anderen Abhandlung wieder aufzunehmen.

Dieser Körper scheint, wie Schönbein angab, eine chemische Verbindung von Bleihyperoxyd und Manganhyperoxyd zu seyn; seine chemischen Eigenschaften sind folgende. Salzsäure löst ihn leicht, selbst in der Kälte; die Lösung ist schmutzig-braun und entwickelt beim Erhitzen, unter Entfärbung, reichlich Chlor. Rothe rauchende Salpetersäure löst ihn unter Mitwirkung der Wärme allmälig; gewöhnliche Salpetersäure, die nahezu frei von salpetriger Säure ist, löst selbst bei längerem Digeriren nur wenig davon auf. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber beim Erhitzen entwickelt sich Sauerstoffgas unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd. Oxalsäure und Weinsäure werden bei dem Digeriren mit der schwarzen Verbindung rasch oxydirt, unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von kohlensaurem Bleioxyd und kohlensaurem Manganoxydul.

In einer anderen Abhandlung werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen und die Resultate der quantitativen Analysen mittheilen, die nach dem hier vorgelegten Verfahren ausgeführt sind. Ich will noch bemerken, dafs das bei diesen Untersuchungen angewendete Bleihyperoxyd durch die Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Bleioxydhydrat dargestellt war. Das entstehende Gemenge von Chlorblei und Bleihyperoxyd wurde vollständig zur Entfernung des Chlorbleis mit siedendem Wasser ausgewaschen, dann zur Entfernung jeder Spur Bleioxyd wiederholt mit Salpetersäure digerirt, ausgewaschen und getrocknet. So bereitet ist das Bleihyperoxyd sehr dunkelbraun, beinahe schwarz; das käufliche Bleihyperoxyd, das durch Einwirkung von Salpetersäure

auf Mennige bereitet wird, kann weder bei qualitativen noch bei quantitativen Analysen angewendet werden, da es Eisen und Mangan, ebenso wie die anderen Verunreinigungen der gebrauchten Mennige, enthält.

Zusatz zu der vorstehenden Abhandlung. — Herr Parkinson von London hat, auf meine Aufforderung, eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Anwendbarkeit des Bleihyperoxyds als Scheidungsmittel in den von Hrn. W. Gibbs angeführten Fällen zu bestätigen. Herr Parkinson findet, im Uebereinstimmung mit Hrn. Gibbs, dafs das Mangan aus seinen *neutralen* Auflösungen in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure durch Bleihyperoxyd vollkommen ausgefällt wird, dafs aber nicht nur die Gegenwart von freier Salpetersäure, sondern auch die selbst von sehr geringen Mengen freier Schwefelsäure die völlige Abscheidung des Mangans verhindert, sofern — wie mit Salpetersäure — die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Uebermangansäure roth wird.

Gegenwart von freier Salzsäure verhindert die Fällung des Mangans nicht; stets wird aber ein gröfserer Ueberschufs der Säure zu vermeiden seyn, um die Menge des erforderlichen Hyperoxyds, und folglich des entstehenden Chlorbleis nicht zwecklos zu vermehren. Die mühevolle Darstellung eines völlig reinen Bleihyperoxyds, sowie der Umstand, dafs die gebildeten schwerlöslichen Bleisalze das Auswaschen erschweren, geben zwar keinen wesentlichen Grund ab gegen die Anwendbarkeit der von Hrn. Gibbs vorgeschlagenen schönen Scheidungsmethode des Mangans, dennoch aber möchten sie der allgemeineren Anwendung derselben beschränkend im Wege stehen.

Giefsen, 1. Febr. 1853. H. Will.

Ueber die Gase, welche bei der Destillation des Zuckers sich bilden;

von *C. Völckel* in Solothurn.

In meiner Abhandlung über die Producte der Zersetzung des Zuckers durch die Wärme wurde hervorgehoben, dafs erst gegen das Ende der Destillation die Entwickelung von Gasarten beobachtet, und dafs die Bildung dieser Gasarten zunächst durch die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff bedingt wird. In der That, wenn man nur wenige Gramme Zucker in einem kleinen Glaskolben langsam erhitzt, so zeigt sich eine Gasentwickelung erst kurz vor der Glühhitze. Das zuerst entweichende Gas ist fast reine Kohlensäure, denn es wird fast ganz von Kalilauge absorbirt. Sammelt man das Gas, das sich bei steigender Temperatur entwickelt, über Quecksilber auf, so wird bei dem Behandeln mit Kali von der ersten Portion des aufgefangenen Gases $^2/_3$ bis $^3/_4$ des Volumens, von dem mittleren ungefähr die Hälfte, von dem zuletzt übergehenden $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Volumens absorbirt.

Das von Kali nicht absorbirte Gas wurde zuerst mit concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure in Berührung gebracht, um die Dämpfe der flüchtigen Oele zu absorbiren. Wasserfreie Schwefelsäure bewirkt alsdann keine Verminderung des Volumens. Das Gas enthält demnach kein Doppelt-Kohlenwasserstoffgas. Es brennt mit einer schwach leuchtenden Flamme. Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde ein Theil des Gases in dem Eudiometer mit Sauerstoffgas verpufft, und das verschwundene Sauerstoffgas, sowie die gebildete Kohlensäure bestimmt. Es wurde hierbei genau das Verfahren von B u n s e n eingehalten. Es zeigte sich, dafs das Volumen der gebildeten Kohlensäure genau gleich war dem

angewandten Volumen Gas, woraus sich ergiebt, dafs das Gas weder Doppelt-Kohlenwasserstoff, noch freien Wasserstoff enthielt, sondern nur aus Kohlenoxyd und Einfach-Kohlenwasserstoff bestand.

Die Analysen von drei Portionen Gas, die bei einem Versuche aufgefangen wurden, gaben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenoxyd . .	82	80	72
Kohlenwasserstoff	18	20	28

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs die Gase, welche durch das Erhitzen des Zuckers bei einer Temperatur, die man durch eine Spirituslampe hervorbringen kann, entwickelt werden, nur Kohlensäure, Kohlenoxyd und Einfach-Kohlenwasserstoff sind.

Die Kohlensäure und das Kohlenoxyd machen die Hauptmenge dieser Gasarten aus. Der Sauerstoff dieser beiden Gasarten steht zu dem Wasserstoff, der in dem Einfach-Kohlenwasserstoff enthalten ist, in einem gröfseren Verhältnifs, als dem von gleichen Aequivalenten oder dem Volumen wie 1 : 2 entspricht. Es rührt diefs daher, dafs bei dem Erhitzen der Zucker sich aufbläht, und wenn auch die untere Fläche des Kolbens stark glüht, doch nur der Theil des Rückstandes von dem Zucker, welcher unmittelbar die innere Fläche des Kolbens berührt, der Glühhitze ausgesetzt ist und eine vollständige Zersetzung erleidet, während diese bei der aufgetriebenen Masse im Ganzen nur unvollständig ist. Da nun die Kohlensäure und das Kohlenoxyd schon in niederer Temperatur sich bilden, als der Einfach-Kohlenwasserstoff, so wird die Analyse der auf diese Art erhaltenen Gase des Zuckers immer einen Ueberschufs von Kohlensäure und Kohlenoxyd gegenüber dem Einfach-Kohlenwasserstoff ergeben.

Bei einer vollständigen Zersetzung des Zuckers werden, da der Rückstand des Zuckers unmittelbar vor dem Beginne

der Gasentwickelung Wasserstoff und Sauerstoff noch im Verhältnifs wie im Wasser enthält, die drei Gase in einem solchen Verhältnifs unter sich auftreten, dafs der Wasserstoff des Einfach-Kohlenwasserstoffs gerade hinreicht, mit dem Sauerstoff der Kohlensäure und des Kohlenoxyds Wasser zu bilden.

Die Zersetzung des Zuckers ist demnach, wenn man die secundären Zersetzungen der zuerst gebildeten Producte durch die heifsen Gefäfswände unberücksichtigt läfst, im Ganzen eine sehr einfache.

Bei der Destillation des Zuckers entweicht zuerst nur reines Wasser. Sowie aber die Temperatur über 220° C. gestiegen ist, verflüchtigt sich mit den Elementen des Wassers Kohlenstoff in Form von freier und gepaarter Essigsäure und Furfurol. Würde man die Temperatur längere Zeit bei 300 oder 350° C. constant erhalten, so würde die Bildung dieser flüchtigen Körper in kurzer Zeit aufhören, denn je mehr Wasserstoff und Sauerstoff bereits aus dem Zucker ausgetreten sind, mit desto gröfserer Kraft werden die noch in dem Rückstand befindlichen zurückgehalten. Um diese auszutreiben, mufs die Intensität der zersetzenden Kraft, der Wärme, gesteigert werden.

Die Bildung der flüchtigen Producte, wie Essigsäure u. s. w., nimmt bei steigender Temperatur bis zu einem gewissen Grade zu, und von da wieder ab. Sie hört unmittelbar vor der Glühhitze ganz auf. Der hier bleibende Rückstand enthält sehr viel Kohlenstoff mit verhältnifsmäfsig wenig Aequivalenten Sauerstoff und Wasserstoff, die beiden letzten aber noch im Verhältnifs wie im Wasser. Diese Verbindung befindet sich in einem chemischen Gleichgewicht, das aber in jener hohen Temperatur nur eine geringe Stabilität besitzt. Die Molecule sind in einem eigenthümlichen Zustande von chemischer Spannung, ähnlich wie die kleinsten Theilchen einer Flüssigkeit wenige Grade unter dem Siedepunkt. Durch

Holze zeigt der erhaltene Holzessig oft eine geringe
schiedenheit. Der rohe Holzessig besitzt einen unangene
sauren Geschmack, und trübt sich häufig bei dem Vermi
mit Wasser. Der rohe Holzessig enthält eine grofse A
theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Körper aufgelöst.
den ersteren gehören : die indifferenten Substanzen, wi
Holzgeist, die Acetone, und verschiedene flüchtige Oele;
sische Körper, Ammoniak und eine sehr geringe Menge e
oder mehrerer flüchtiger organischer Basen, von den st
stoffhaltigen Verbindungen des Holzes herrührend; s
Körper, Essigsäure, theils frei, theils in gepaarter Verbind
Kreosot, nebst einer geringen Menge einer oder mehre
flüchtiger fetter Säuren. Die nicht flüchtigen Körper
Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele und ganz besond
des Paarlings der Essigsäure.

Diese letzteren bedingen die Farbe des rohen Holzess
und bleiben bei der Destillation desselben als Theer, od
wenn die Destillation des Theers noch weiter fortges
wird, als Pech zurück.

Bei dem Vermischen des rohen Holzessigs mit Kalilösu
erfolgt eine Trübung, die bei weiterem Zusatz von Kalilösu
wieder verschwindet; aber in kurzer Zeit trübt sich die kla
dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit durch die Ausscheidu
eines braunen Körpers, der sich selbst bei dem Kochen n
in geringer Menge wieder auflöst.

Bei diesem Sättigen des Holzessigs mit Kali verschwin
zugleich der eigenthümliche Geruch des Holzessigs, der de
nach von den flüchtigen Säuren herrührt.

Der rohe Holzessig reducirt schon bei gewöhnlich
Temperatur salpetersaures Silberoxyd, mehr bei Zusatz v
Ammoniak und Erwärmen. Mit concentrirter Schwefelsäu
erfolgt unter Trübung eine stärkere Färbung. Mit einer L

sung von saurem chromsaurem Kali nimmt derselbe eine tiefbraune Farbe an.

Bei der Destillation geht zuerst eine gelbliche Flüssigkeit über, welche die flüchtigsten Bestandtheile des Holzessigs, als Holzgeist, Aceton u. s. w. enthält, und auf welche ich wieder zurückkommen werde. Hierauf folgt schwach saures Wasser, das von einer geringen Menge ausgeschiedenen Oels schwach getrübt und zugleich gelblich gefärbt ist. In dem Maſse, als die Destillation fortschreitet, nimmt der Gehalt an Säure zu. Das Destillat besitzt bis zu dem Ende der Destillation eine gelbliche Farbe.

Während der Destillation nimmt der in der Retorte kochende Holzessig eine immer dunkler werdende Farbe an. Es bleibt zuletzt eine klare syrupartige rothbraune Flüssigkeit, die sauer und schwach bitter schmeckt, zurück. Ich will diese Flüssigkeit einstweilen Holzessigtheer nennen. Dieselbe trübt sich mit Wasser. Das durch Wasser Abgeschiedene ist dickflüssig, zähe, schwarzbraun, in dünnen Schichten dagegen rothbraun.

Der destillirte Holzessig hat ganz den gleichen Geruch wie der rohe, und immer eine gelbliche Farbe. Bei den vielen Destillationen, die ich im Verlauf meiner Untersuchung damit vornahm, erhielt ich denselben bei der ersten Destillation niemals farblos.

Der Geruch, sowie die Farbe rühren hauptsächlich von flüchtigen Oelen her, die schwerer als Wasser sind, wie Furfurol, Kreosot u. s. w. Einige dieser flüchtigen Oele werden bei wiederholter Destillation des Holzessigs zersetzt. Der mehrmals destillirte Holzessig ist deshalb immer weniger gefärbt, ohne daſs er aber selbst nach 4 Destillationen vollkommen farblos erhalten wird.

Bei jeder Destillation des destillirten Holzessigs bleibt immer eine kleine Menge eines gefärbten Rückstandes von

ähnlicher Beschaffenheit, wie der bei der Destillation des rohen Holzessigs.

Wird der einmal destillirte Holzessig mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser eine gelbliche Farbe an, indem er die im Holzessig enthaltenen Oele auszieht. Der Holzessig wird hierdurch farblos, und wenn die Behandlung mit Aether wiederholt wird, nach dem Verflüchtigen des aufgelösten Aethers, geruchlos.

Der destillirte Holzessig enthält dieselbe gepaarte Essigsäure, jedoch in geringerer Menge, wie der Zuckeressig. In dem Holzessig ist mehr freie, als gepaarte Essigsäure vorhanden, während in dem Zuckeressig die gepaarte Essigsäure überwiegt.

Setzt man zu destillirtem Holzessig nach und nach Kalilauge, so erfolgt eine Trübung, weil die in der freien Säure aufgelösten flüchtigen Oele sich abscheiden. Kocht man diese trübliche, gelbliche, noch saure Flüssigkeit, so wird dieselbe durch Verflüchtigen der Oele wieder klar. Uebersättigt man dieselbe jetzt mit Kalilauge, so wird dieselbe bei fortgesetztem Kochen und Abdampfen tief braun. Auf Zusatz von Salzsäure wird eine braune Substanz abgeschieden, ohne dafs aber die Flüssigkeit ganz entfärbt wird, da die braune Substanz etwas löslich ist.

Vermischt man den destillirten Holzessig sogleich mit einem Ueberschufs an Kalilauge, so verschwindet die oben erwähnte Trübung. Die Flüssigkeit nimmt nur eine etwas dunklere Farbe an. In sehr kurzer Zeit aber erfolgt in der ganzen Flüssigkeit eine Trübung durch die Ausscheidung eines gelben Körpers, der nach und nach eine gelbbraune Farbe annimmt, und sich nur theilweise in überschüssigem Kali mit brauner Farbe auflöst.

Der mehrmals mit Aether behandelte Holzessig bleibt bei dem Uebersättigen mit Kalilösung klar, und nimmt nur eine

gelbliche Farbe an. Erst bei dem Kochen färbt sich derselbe braun.

Aus diesem Verhalten zu Kali ergiebt sich, dafs der destillirte Holzessig eine kleine Menge Furfurol, sowie von anderen flüchtigen Oelen, aufgelöst enthält, welche letztere sich von dem Furfurol durch die Unlöslichkeit der durch die Einwirkung von Kali entstandenen Körper in überschüssigem Kali unterscheiden. Ich werde auf diese Oele weiter unten nochmals zurückkommen. Sättigt man destillirten Holzessig bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mit Kalkhydrat, so trübt sich die sogleich filtrirte klare gelbliche Kalklösung nach längerem Stehen, oder schneller bei dem Erwärmen, in Folge der Zersetzung der aufgelösten Oele durch die geringe Menge des freien Kalkhydrats. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei dem Abdampfen ein gelbbrauner Körper ab. Aus der concentrirten Kalklösung krystallisirt bei dem Erkalten essigsaurer Kalk mit einer kleinen Menge der Kalkverbindung dee gepaarten Essigsäure in nicht schönen, gefärbten Krystallen. Wird das Ganze bis zur Trockne abgedampft und wieder aufgelöst, so zeigt sich bei dem Wiederabdampfen wieder eine geringe Zersetzung in der Bildung des gelbbraunen Körpers. Die Erscheinungen sind hier ganz die gleichen, wie bei dem Verdampfen der Kalklösung, durch Sättigen des destillirten Zuckeressigs mit Kalk erhalten. Der gelbbraune Körper entsteht durch die Zersetzung des Paarlings der Essigsäure.

Wird die Kalklösung während des Abdampfens durch etwas Salzsäure oder Essigsäure schwach angesäuert, so zeigt sich die so eben erwähnte Zersetzung nur in sehr geringem Mafse. Es scheidet sich auf Zusatz von der Säure nur eine kleine Menge eines gelbbraunen Körpers ab, wodurch die stark gefärbte Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe

annimmt. Bei weiterem Verdampfen bis zur Trockne erhält man die Kalkverbindung fast weiſs.

Wird diese Kalkverbindung stärker erhitzt, so erweicht dieselbe; sie bläht sich, indem Wasserdampf entweicht, stark auf, färbt sich braun, und läſst bei dem Auflösen in Wasser einen braunen Körper zurück. Die Auflösung ist tief braun gefärbt, sie wird aber auf Zusatz von wenig Salzsäure oder Essigsäure, durch welche eine kleine Menge einer gelbbraunen Substanz abgeschieden wird, wieder heller.

Bei diesem Erhitzen wird der Paarling der Essigsäure zersetzt, und je nach dem Grade der Erhitzung in verschiedene braune Körper umgewandelt. Die Zersetzung des Paarlings der Essigsäure erfolgt bei einer Temperatur, bei der der essigsaure Kalk nicht verändert wird.

Auf dieser Zersetzung des Paarlings der Essigsäure durch die Wärme beruht die von mir in diesen Annalen (B. LXXXII, 49) beschriebene Methode der Gewinnung der Essigsäure aus dem Holzessig. Ich habe dort diesen Zersetzungsproceſs als „scharfes Austrocknen" bezeichnet. Ich will nun dafür den Ausdruck „schwaches Rösten" gebrauchen.

Wird dieses schwach geröstete Kalksalz mit roher Salzsäure von 1,160 spec. Gewicht oder 20° Baumé destillirt, so wird Essigsäure von 8° Baumé = 1,06 spec. Gewicht, die ungefähr 40% wasserfreie Essigsäure enthält, erhalten. Diese Essigsäure besitzt nur einen schwachen brenzlichen Geruch, und ist nur mit einer ganz geringen Menge Salzsäure verunreinigt, insofern kein Ueberschuſs an Salzsäure zur Zersetzung des Kalksalzes genommen wurde. In diesem Falle reicht eine Rectification der Essigsäure unter Zusatz von ½ bis 1 Procent saurem chromsaurem Kali hin, um einerseits die geringe Menge Salzsäure zurückzuhalten, andererseits der Essigsäure den Beigeruch fast ganz zu nehmen.

Dieser Beigeruch rührt daher, dafs der aus dem Paarling entstandene braune Körper bei stärkerem Erhitzen selbst wieder zersetzt wird, und die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation organischer stickstofffreier Körper liefert. Es läfst sich nun bei diesem Rösten über freiem Feuer nicht vermeiden, dafs nicht stellenweise eine Ueberhitzung eintritt. Die gebildeten flüchtigen Zersetzungsproducte hängen theilweise dem essigsauren Kalk an und gehen bei der Destillation mit Salzsäure in die Essigsäure über.

Die Röstung des essigsauren Kalks ist auch wohl selten vollständig; es entgeht fast immer ein Theil der gepaarten Essigsäureverbindung der Zersetzung. Bei der folgenden Destillation mit Salzsäure geht mit reiner Essigsäure eine sehr kleine Menge der gepaarten Essigsäure über. Der gröfsere Theil der gepaarten Essigsäure, die noch in dem gerösteten Kalksalz vorhanden war, wird aber, da dieselbe in dem concentrirten Zustande nicht bestehen kann, bei der Destillation zersetzt. Der abgeschiedene Paarling, das Assamar, geht, wie in der früheren Abhandlung gezeigt wurde, bei dem Kochen mit Säuren in braune Körper über. Es bildet sich hierbei eine kleine Menge Ameisensäure und eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Oels, das den Geruch des feinen Rums besitzt.

Ich habe manchmal, wenn das Kalksalz nur schwach geröstet wurde, Essigsäure erhalten, die diesen Geruch in ziemlichem Grade besafs.

Nach dem Gesagten enthält die Essigsäure, wie sie durch Destillation des gerösteten Kalksalzes mit Salzsäure gewonnen wird, fast immer eine sehr geringe Menge Ameisensäure, sowie der gepaarten Essigsäure. Beide werden durch die Rectification mit der oben angegebenen geringen Menge von saurem chromsaurem Kali zersetzt. Die Essigsäure ist, wenn das beschriebene Verfahren eingehalten wird, so rein, dafs

sie bei dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung erleidet, und salpetersaures Silberoxyd selbst bei Ueberschufs an Ammoniak und Erwärmen nicht im Geringsten reducirt.

Es mag nun in gewissen Fällen, z. B. für den Absatz an Apotheken, der geringe brenzliche Geruch, den die Essigsäure manchmal besitzt, hinderlich seyn. In diesem Falle löst man das geröstete Kalksalz in kochendem Wasser auf, klärt die Lösung durch Stehenlassen oder Filtration durch ein leinenes Tuch, versetzt dieselbe mit etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, und dampft zur Trockne ab. Man erhält auf diese Art ein fast weifses Kalksalz, das bei der Destillation mit Salzsäure und Rectification der Essigsäure mit saurem chromsaurem Kali eine ganz geruchlose Essigsäure giebt. Dieses Wiederauflösen und Abdampfen verursacht dem Fabrikanten keine bedeutenden Kosten, indem sich auf oder neben den Verkohlungsöfen Einrichtungen zum Verdampfen anbringen lassen, wozu die sonst verlorene Wärme benutzt wird.

Ganz auf dieselbe Weise verfährt man mit rohem Holzessig. Man sättigt denselben in einem eisernen Kessel mit Kalkhydrat, nimmt von letzterem einen kleinen Ueberschufs, erhitzt bis zum Kochen, und setzt dasselbe einige Zeit fort.

Durch diesen Ueberschufs an Kalk wird das Ammoniak, sowie die übrigen organischen flüchtigen Basen ausgetrieben, die flüchtigen Oele, wie Furfurol und einige andere sich ähnlich verhaltende, zersetzt. Die in dem rohen Holzessig aufgelösten nicht flüchtigen Körper, welche bei der Destillation des rohen Holzessigs als Holzessigtheer zurückbleiben, scheiden sich theilweise schon bei dem Sättigen des rohen Holzessigs mit Kalk, theilweise bei dem Kochen mit dem Ueberschufs an Kalk ab. Nur ein kleiner Theil derselben bleibt mit dem Kalk verbunden aufgelöst. Durch den freien Kalk wird auch ein Theil der gepaarten Essigsäure zersetzt.

Die durch Absetzenlassen oder Filtration geklärte Kalklösung hat eine braunrothe Farbe, welche von braunen Substanzen herrührt, die mit dem Kalk eine lösliche Verbindung eingehen. Diese braunen Substanzen zeigen in ihrem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit den braunen, in Kali löslichen Körpern, die durch Einwirkung von Säuren auf Zucker oder Assamar entstehen. In Auflösung ist ferner noch vorhanden die Kalkverbindung des Kreosots, sowie einer flüchtigen fetten Säure.

Versetzt man die Kalklösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, so werden die braunen Körper, sowie das Kreosot und die flüchtige fette Säure abgeschieden. Die braunen Körper setzen sich gröfstentheils ab; ein kleiner Theil derselben bleibt jedoch in Auflösung, wodurch die Kalklösung stets gefärbt ist, jedoch weniger als vor der Vermischung mit Salzsäure. Man kann nun die Kalklösung nochmals klären, oder ohne Weiteres abdampfen. Hierbei ballen die abgeschiedenen braunen Körper, da sie durch das zugleich abgeschiedene Kreosot und die fette flüchtige Säure erweichen, zusammen, und lassen sich durch Abschäumen entfernen.

Das Abdampfen kann in demselben Kessel, worin die Sättigung des rohen Holzessigs stattfand, vorgenommen werden, nachdem derselbe zuvor gereinigt wurde, oder besser, um dieses Reinigen desselben Kessels zu umgehen, in einem besonderen eisernen Kessel.

Die eingetrocknete Kalkverbindung hat eine braune Farbe; sie wird entweder in einem flachen eisernen Kessel, oder auf eisernen Platten geröstet. Sowie das Wasser vollständig ausgetrieben ist, wird die Kalkmasse wieder weich und bläht sich auf. Man bearbeitet nun die weiche Kalkmasse mit eisernen Geräthschaften und unterhält das Feuer einige Zeit.

Man braucht bei diesem Rösten nicht zu ängstlich zu seyn; denn der essigsaure Kalk verträgt eine ziemlich hohe

Temperatur, ehe er sich zersetzt, und wenn auch dur(eine kleine Menge zersetzt wird, so ist der Schad(gar grofs.

Das geröstete Kalksalz hat eine schmutzig-braune Dasselbe wird entweder gleich unmittelbar mit S destillirt, oder nochmals aufgelöst, schwach angesäu zur Trockne verdampft. Der eingetrocknete essigsau hat alsdann eine schmutzig-weifse Farbe.

Ich habe auf diese Art die Essigsäure aus rohen essig eben so rein erhalten, wie aus destillirtem.

War die Röstung zu unvollkommen, so mufs Rectification der erhaltenen Essigsäure mehr chron Kali, als oben angegeben wurde, genommen werden.

Da nun das chromsaure Kali gegenwärtig keinen Preis hat, und aufserdem der grüngefärbte Rücksta der Rectification der Essigsäure noch auf Chromoxy arbeitet werden kann, so ziehe ich die Anwendu chromsauren Kalis der des Braunsteins, der wenig wirkt, vor. Kohlensaures Natron, das ich auch in ein heren Abhandlung vorgeschlagen habe, ist noch vortheilhaft, weil es nur die Salzsäure entfernt, oh kleine Menge der gepaarten Essigsäure zu zersetzen.

Essigsäure, die eine kleine Menge der gepaarten säure enthält, kann wohl für gewisse Zwecke, in den druckereien, eben so gut verwendet werden, wie ganz Aber bei der Darstellung von reinen essigsauren Salzer mentlich des essigsauren Bleioxyds, ist schon eine Menge derselben sehr hinderlich, und verursacht grö Verlust, als die Unkosten der Rectification mit saurem c saurem Kali betragen. Die Lösung des essigsauren Blei durch Sättigen solcher Essigsäure mit Bleioxyd erhalten, sich bei dem Abdampfen, und mufs alsdann mit Thie entfärbt werden; aufserdem hindert die Bleiverbindun

gepaarten Essigsäure die Krystallisation des reinen essigsauren Bleioxyds. Man mufs sich alsdann auf die Art helfen, wie ich in einer früheren Abhandlung angegeben habe.

Solche Essigsäure, die noch durch eine kleine Menge der gepaarten Essigsäure verunreinigt ist, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure, und reducirt salpetersaures Silberoxyd bei Zusatz von Ammoniak, sowie chromsaures Kali bei dem Erwärmen.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, so sind drei Momente bei der Darstellung der Essigsäure aus Holzessig wohl zu beachten: Das Ansäuern der Kalklösung bei dem Abdampfen, das Rösten und die Rectification mit saurem chromsaurem Kali.

Das Rösten läfst sich nicht umgehen, wenn man nicht bei der Rectification eine grofse Menge des sauren chromsauren Kalis anwenden will. Damit man von letzterem so wenig wie möglich gebraucht, darf die Essigsäure nur eine kleine Menge Salzsäure enthalten. Man erreicht dieses einerseits, sowie zugleich andererseits doch eine vollständige Zersetzung des essigsauren Kalks, wenn man bei der Destillation von z. B. einem Centner essigsauren Kalks im Anfang einige Pfunde Salzsäure weniger nimmt, als man nach einem Versuche im Kleinen zur vollständigen Zersetzung erachtet, und diese erst gegen das Ende nachgiefst, das zuletzt Uebergehende besonders auffängt, und wenn es zuviel Salzsäure enthält, einer folgenden Destillation des essigsauren Kalks zusetzt.

Die Rectification der Essigsäure kann ganz gut in einem kupfernen Kessel, mit Helm und Kühlröhre von Blei, vorgenommen werden, wenn die Essigsäure zur Darstellung von essigsaurem Bleioxyd verwendet werden soll. Auch kann man hierbei, wie ich in der früheren Abhandlung angegeben habe, reine Essigsäure erhalten. Man wird jedoch, wenn die

Essigsäure zu anderen Zwecken dienen soll, um einer möglichen Verunreinigung der destillirten Essigsäure durch aufgelöstes Bleioxyd zu begegnen, wohl thun, einen Helm von Porcellan oder Glas mit Kühlröhre von Glas anzuwenden. Denselben Zweck wird man wohl auch erreichen mit Helm und Kühlröhre aus Kupfer, das auf der inneren Seite stark, und zwar im Feuer, versilbert ist.

Ich habe hier das Verhalten des Holzessigs zu den Alkalien, besonders zu Kalk, sehr ausführlich beschrieben, um den Fabrikanten, die sich der hier beschriebenen Methode bedienen wollen, sichere Anhaltspunkte zu geben.

Man kann aus dieser Essigsäure von 1,061 spec. Gewicht, oder 8° Baumé, die ungefähr 40 pC. wasserfreie Essigsäure enthält, einem Gehalt, wie die Essigsäure gewöhnlich im Handel vorkommt, sehr leicht stärkere, ja sogar krystallisirte Essigsäure erhalten, wenn man dieselbe über wasserfreies Chlorcalcium abdestillirt, und das Destillat alsdann einer niederen Temperatur aussetzt. Ein Theil der Essigsäure krystallisirt, während der andere Theil flüssig bleibt. Der flüssige Theil wird abgegossen und nochmals über Chlorcalcium abdestillirt. Die auf diese Art concentrirte Essigsäure ist stark mit Salzsäure verunreinigt, da die concentrirtere Essigsäure Chlorcalcium in gröſserer Menge zersetzt, als die verdünntere Essigsäure. Davon läſst sie sich jedoch leicht durch eine Destillation mit Zusatz von wasserfreiem kohlensaurem oder essigsaurem Natron befreien. Da man nun das Chlorcalcium in sehr groſser Menge als Nebenproduct erhält, und dasselbe durch Ausglühen in einem Flammofen leicht von allen organischen Substanzen befreien kann, so halte ich eine fabrikmäſsige Darstellung der concentrirten oder wasserfreien Essigsäure nach diesem Verfahren für leicht ausführbar. Dieses Verfahren wurde bereits von Robiquet im Dictionnaire

technologique, deutsche Uebersetzung in Dingler's polyt. Journal Bd. IX, S. 443, beschrieben.

Die Gewinnung der Essigsäure nach der hier beschriebenen Methode halte ich in technischer Hinsicht für nicht unwichtig. Man erhält dieselbe zu einem so billigen Preise, dafs man sie zur Darstellung von essigsauren Salzen, deren Verbrauch in Färbereien und Druckereien mit jedem Jahre zunimmt, sehr gut verwenden kann.

Die gröfste Menge Holz wurde bisher in Meilern verkohlt, indem die Kosten der Anlage einer Holzessigfabrik und die Unterhaltung derselben bei den bedeutenden Fabrikationskosten der Essigsäure nach dem älteren Verfahren, verbunden mit der Umständlichkeit desselben, die Verkohlung von grofsen Quantitäten Holz in verschlossenen Apparaten nicht überall gestatteten.

Ich bin nun der festen Ueberzeugung, dafs man in sehr holzreichen Gegenden die Verkohlung des Holzes mit grofsem Vortheil und Gewinn in verschlossenen Apparaten vornehmen kann, wenn man die Einrichtungen möglichst einfach macht, sich nur auf die Darstellung von essigsaurem Kalk beschränkt und diesen an besser gelegene Fabriken, welche die Salzsäure zu einem sehr niederen Preise sich verschaffen können, abzusetzen sucht.

Die Einrichtungen für die Darstellung des essigsauren Kalks sind sehr einfach. Man hat hierzu nur einen oder zwei eiserne Kessel, sowie eine eiserne Platte nothwendig, und den Kalk hierzu erhält man ja fast überall zu einem sehr billigen Preise.

Das einzige Material, welches man an solchen Orten, die meist abgelegen sind, weiterher beziehen mufs, ist die Salzsäure, von der man aber nur wenig zum Ansäuern der Kalklösung nothwendig hat. Statt derselben läfst sich jedoch eben so gut Schwefelsäure anwenden, von welcher man begreiflich

dem Gewichte nach weniger als von der Salzsäure bedarf. Die Herbeischaffung von einigen Centnern Schwefelsäure für den jährlichen Bedarf wird selbst für ungünstig gelegene Orte mit nicht zu grofsen Unkosten verknüpft seyn.

Vergleichen wir nun das hier beschriebene Verfahren der Gewinnung der Essigsäure mit dem älteren von **Mollerat**, so ist dasselbe ungleich einfacher und weniger kostspielig, als letzteres.

Nach letzterem mufs das essigsaure Natron, das man entweder durch directes Sättigen des Holzessigs mit kohlensaurem Natron oder Schwefelnatrium, oder durch Zersetzung des Kalksalzes mittelst schwefelsaurem Natron erhalten hat, bis zur völligen Zersetzung, Verkohlung, sämmtlicher organischer Substanzen, mit Ausnahme der Essigsäure, geröstet werden. Diese Röstung ist nun wegen des üblen Geruchs, der sich hierbei entwickelt, sehr lästig, und, wie die Erfahrung lehrt, doch sehr schwierig vollkommen zu erreichen. Das geröstete und wieder umkrystallisirte essigsaure Natron enthält in der Regel noch eine kleine Menge fremder Substanzen, die bei der Destillation mit Schwefelsäure sich zersetzen, und die Essigsäure theils durch schweflige Säure, theils durch brenzliche Producte verunreinigen.

Die Verbindung des Kreosots, sowie der flüchtigen fetten Säure, mit Natron, sind nach meiner Erfahrung fast ebenso beständig, wie das essigsaure Natron. Man wird defshalb wohl thun, die Auflösung des essigsauren Natrons bei dem Umkrystallisiren mit Essigsäure oder Schwefelsäure schwach sauer zu machen.

Aus dem Vorkommen der gepaarten Essigsäure in dem Holzessig erklärt sich nun, warum es nicht möglich ist, aus dem Holzessig, selbst wenn derselbe mehrmals destillirt und dadurch von allen nicht flüchtigen Substanzen befreit wurde, reine essigsaure Salze darzustellen. Da jedoch für den Ge-

brauch in den Färbereien und Kattundruckereien eine Vermischung der essigsauren Salze mit denen der gepaarten Essigsäure in sehr vielen Fällen der Anwendung nichts schadet, indem letztere sich wie die rein essigsauren Salze verhalten, so werden jetzt in den Holzessigfabriken derartige Salze aus destillirtem Holzessig dargestellt, die im Handel als holzessigsaure Salze vorkommen. Hierher gehört ganz besonders das holzessigsaure Bleioxyd, brauner Bleizucker genannt, wozu jetzt in einigen Holzessigfabriken der gröfste Theil des Holzessigs verwendet wird.

Den braunen Bleizucker erhält man entweder durch Auflösen von Bleioxyd in destillirtem Holzessig, oder dadurch, dafs man die Dämpfe des Holzessigs auf Bleioxyd einwirken läfst. Wird Bleioxyd in destillirtem Holzessig bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirt, so erhält man eine gelbliche Bleilösung, die bei dem Erwärmen sich trübt, und eine kleine Menge eines schmutzig braunen Körpers abscheidet. Wird die geklärte Bleilösung, die demnach schwach basisch ist, durch Zusatz von etwas Essigsäure schwach angesäuert, und abgedampft, so krystallisirt bei hinlänglicher Concentration aus der gefärbten Lösung bei dem Erkalten essigsaures Bleioxyd in gefärbten kleinen warzenförmigen Krystallen; die davon getrennte Mutterlauge giebt, nach weiterem Verdampfen, bei dem Erkalten eine weiche braune Masse als Rückstand. Dampft man die saure Bleilösung sogleich bis zum gehörigen Grade der Concentration ab, so erhält man bei dem Erkalten eine gefärbte strahlig krystallinische Masse, die sich aber stets weich, schmierig anfühlt. Bleizucker von dieser Beschaffenheit ist nicht leicht verkäuflich.

Wird dagegen die schwach basische Bleilösung stark *)

*) Den Grad der Concentration bestimmt man mittelst besonders construirter Aräometer, die gewöhnlichen Aräometer sind wegen des hohen spec. Gewichts der Bleilösung nicht zu gebrauchen.

abgedampft, so erstarrt dieselbe bei dem Erkalten zu einer gelben oder gelbbraunen amorphen Masse, die sich fest und trocken anfühlt.

In dieser Form findet der braune Bleizucker am leichtesten Absatz bei den Färbern und Kattundruckern. Dieser Bleizucker löst sich mit gelblicher Farbe bis auf einen sehr geringen Rückstand im Wasser auf. Er ersetzt in sehr vielen Fällen den reinen Bleizucker. Der schwache Ueberschufs an Bleioxyd ist dem Färber und Kattundrucker sehr erwünscht, ganz aus dem gleichen Grunde, warum dieselben den basischen Alaun dem neutralen vorziehen.

Flüchtige Oele des Holzessigs, welche schwerer als Wasser sind.

Der Holzessig enthält in geringer Menge mehrere flüchtige Oele, die schwerer als Wasser sind. Dieselben flüchtigen Oele sind gleichfalls im Holztheer vorhanden. Man erhält dieselben aus dem Holzessig, wenn man den destillirten Holzessig, von dem die flüchtigen Flüssigkeiten, wie Holzgeist, Aceton u. s. w. abdestillirt sind, mit Aether schüttelt. Der Aether färbt sich hierbei gelb, während der Holzessig farblos wird. Wird der ätherische Auszug im Wasserbade abdestillirt, so scheidet sich aus der zurückbleibenden gelbgefärbten, sauer reagirenden Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ein gelbbraunes Oel ab, das im Wasser untersinkt.

Dieses Oel ist nach seinem Verhalten zu Alkalien identisch mit dem Oel, welches Schweizer aus dem rohen Holzgeist abgeschieden hat. Das Oel hat einen eigenthümlichen Geruch nach geräuchertem Fleisch (geräucherten Fischen, Schweizer). In Kalilauge löst sich das Oel unter Entwicklung eines betäubenden Geruchs auf, der von einer geringen Menge einer organischen Basis herrührt, weil er auf Zusatz von Säure wieder verschwindet.

Die dunkel gefärbte alkalische Lösung trübt sich in kurzer Zeit durch Ausscheiden eines gelbbraunen Körpers, der Pyroxanthin enthält. Aus der abfiltrirten, noch stark gefärbten, alkalischen Flüssigkeit wird durch verdünnte Schwefelsäure ein anderer brauner Körper abgeschieden, und zugleich der Geruch des Kreosots wahrgenommen.

Aus diesen Reactionen ergiebt sich, dafs das Oel, welches man aus dem Holzessig, oder nach Schweizer aus der bei der Destillation des rohen Holzgeistes im Wasserbade zurückbleibenden sauren wässerigen Flüssigkeit, durch Behandeln mit Aether und Abdestilliren des ätherischen Auszugs erhält, ein sehr gemengtes Oel ist. Es enthält ein eigenthümliches Oel (Pyroxanthogen), das durch Einwirkung von Alkalien in Pyroxanthin übergeht; Kreosot; ferner mehrere flüchtige Oele, die durch Alkalien in braune Körper ungeändert werden, die in Kali theils löslich, theils unlöslich sind. Diese letzteren Oele sind unstreitig identisch mit den flüchtigen Oelen, die bei der Destillation des Zuckers erhalten werden, Furfurol u. s. w.

Aus dem Verhalten dieser Oele gegen Alkalien erklären sich nun leicht die Erscheinungen, welche man bei dem Sättigen des Holzessigs mit Kali, Kalk und Bleioxyd wahrnimmt.

Flüchtige Flüssigkeiten des Holzessigs.

Bei der Destillation des Holzessigs geht, wie im Vorhergehenden bemerkt wurde, zuerst eine gelbliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch über. Wenn diese Flüssigkeit nochmals im Wasserbade destillirt wird, so enthält das Destillat alle diejenigen flüchtigen Substanzen, deren Siedepunkt unter 100° C. liegt, sowie eine kleine Menge der vorigen flüchtigen Oele. Aufserdem finden sich noch darin in geringer Quantität die flüchtigen Oele, welche bei der Destillation des Holz-

theers zuerst übergehen, die man gewöhnlich mit Eupion bezeichnet und von denen ich an einem andern Orte gezeigt habe, dafs dieselben Zersetzungsproducte der Essigsäure sind. Diese Flüssigkeit, welche man rohen Holzgeist nennt, trübt sich schwach mit Wasser. Der Hauptmenge nach besteht dieselbe aus essigsaurem Methyloxyd und den Acetonen (Aceton, Xylit, Mesit u. s. w.). Die gelbliche Farbe des rohen Holzessigs rührt einerseits von einer geringen Menge der im Vorhergehenden beschriebenen Oele, die schwerer als Wasser sind, anderseits von einer sehr flüchtigen gelblichen Flüssigkeit her, die in ihrem Verhalten zu Alkalien die gröfste Analogie darbietet mit der flüchtigen gelblichen Flüssigkeit, welche bei der Destillation des Zuckeressigs zuerst übergeht, und deren Siedepunkt zwischen 60 und 65° C. liegt. Der rohe Holzgeist wird in den Holzessigfabriken auf verschiedene Art gewonnen: Indem man bei der Destillation des rohen Holzessigs das zuerst Uebergehende besonders auffängt, oder nebenbei bei der Darstellung von braunem Bleizucker und der Gewinnung der Essigsäure aus rohem Holzessig. Vermischt man den rohen Holzgeist mit Kalilauge, so erfolgt eine starke Färbung und Trübung. Die sehr flüchtige gelbliche Flüssigkeit, die Furfurole, sowie das Pyroxanthogen werden nämlich durch das Kali umgeändert.

Im Grofsen sucht man diese Umänderungen, sowie zugleich die Zersetzung des essigsauren Methyloxyds, durch wiederholte Destillation des rohen Holzgeistes mit Kalkhydrat zu bewirken. Nach meiner Erfahrung aber werden dieselben nur dann vollständig erreicht, wenn man den Holzgeist unter öfterem Umschütteln oder Umrühren längere Zeit mit Kalkhydrat in Berührung läfst. Mehrmalige rasch hinter einander folgende Destillationen des rohen Holzgeistes mit Kalkhydrat erfüllen den Zweck nicht, denn es entgeht immer ein Theil des essig-

sauren Methyloxyds, sowie der leicht veränderlichen flüchtigen Oele der Zersetzung. Der Holzgeist färbt sich alsdann, selbst wenn er vollkommen farblos war, bei dem Aufbewahren.

Man gelangt schneller zum Ziele, wenn man den Holzgeist, nachdem derselbe einigemal über Kalkhydrat abdestillirt worden war, nochmals mit Kalkbrei und kohlensaurem Natron destillirt. Da das gebildete Aetznatron in Holzgeist leicht löslich ist, so wird dadurch der letzte Rückhalt an essigsaurem Methyloxyd und den flüchtigen, durch Alkalien leicht veränderlichen Oelen zersetzt. Man destillirt den Holzgeist alsdann nochmals unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure, um eine kleine Menge von Ammoniak und einer organischen Basis zu binden, und rectificirt denselben über Aetzkalk.

Nach dieser Behandlung enthält der Holzgeist nur noch die Acetone (Aceton, Xylit, Mesit u. s. w.), sowie in geringer Menge die Zersetzungsproducte derselben. Obgleich sich die Acetone durch eine Behandlung mit Chlorcalcium leicht von dem Holzgeist trennen lassen, so ist hingegen eine vollständige Trennung des Holzgeists von den Acetonen sehr schwierig. Im Grofsen ist mir diese vollständige Trennung, obgleich ich viele Versuche darüber angestellt habe, nicht gelungen.

Die gewöhnliche Trennungsmethode beruht auf der Eigenschaft des Holzgeistes, mit Chlorcalcium eine feste Verbindung einzugehen, die bei 100° C. beständig ist. Allerdings läfst sich durch eine Behandlung des Holzgeistes mit Chlorcalcium ein grofser Theil der Acetone abscheiden. Die rückständige Chlorcalciumverbindung enthält jedoch, da die Acetone bei Gegenwart von Holzgeist sich auch mit dem Chlorcalcium verbinden, deswegen schon eine geringe Menge von denselben. Die Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium ist ferner verunreinigt durch die Zersetzungsproducte der Acetone, deren Siedepunkt über 100° C. liegt. Es ist klar, dafs in einer

grofsen Menge Holzgeist eine ziemliche Menge dieser Körper ungeachtet ihres höheren Siedepunkts verdampft. Wenn nun die gröfsere Menge des Holzgeistes durch das Chlorcalcium gebunden wird, so kann mit der kleineren Menge der von dem Chlorcalcium abdestillirten Flüssigkeit auch nur der kleinere Theil dieser Körper überdestilliren; der gröfsere Theil bleibt in der Destillirblase mit der Verbindung des Chlorcalciums und des Holzgeistes zurück, und destillirt, wenn der Holzgeist unter Zusatz von Wasser abdestillirt wird, mit dem Holzgeist über. Hierzu kommt noch, dafs die Verbindung des Chlorcalciums mit Holzgeist sich fest an die Wände anlegt, und als schlechter Wärmeleiter die Verbreitung der Wärme in die innere Masse hindert. Wenn man eine gröfsere Menge von Holzgeist mit Chlorcalcium im Wasserbade behandelt, so steigt im Innern die Temperatur nicht über 80° C. Man kann alsdann nur die flüchtigeren Acetone einigermafsen vollständig abscheiden. Ich habe defshalb bei meiner früheren Untersuchung über den Holzgeist die flüchtigeren Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über 70° C. liegt, auch nur in geringer Menge erhalten. Sie sind in gröfserer Menge in dem rohen Holzgeist vorhanden, als ich in meiner früheren Abhandlung angab. Wird der aus seiner Verbindung mit Chlorcalcium durch Wasser abgeschiedene Holzgeist einigemale über gepulverten Aetzkalk rectificirt und alsdann für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer unter Beihülfe von Quecksilber destillirt, so beginnt derselbe bei 60° C. zu kochen. Der gröfsere Theil geht unter fortwährendem Steigen des Thermometers zwischen 60 und 70° C. über, zuletzt erhebt sich aber das Thermometer auf 100° C. Es bleibt da, um reinen Holzgeist zu erhalten, nichts anders übrig, als das zuerst und zuletzt Uebergehende besonders aufzufangen, und das mittlere Destillat so oft umzudestilliren, bis der Siedepunkt constant wird.

Man kann zwar durch längere Einwirkung und wiederholte Destillation mit gepulvertem Aetzkalk einen grofsen Theil der beigemischten Acetone und ihrer Zersetzungsproducte dem Holzgeist entziehen. Eine vollständige Zersetzung dieser letzteren durch den Kalk gelingt jedoch nicht. Ich habe solchen Holzgeist während eines ganzen Jahres mit gepulvertem Kalk in Berührung gelassen, während dieser Zeit öfters über eine frische Menge Kalk destillirt, und dennoch den Holzgeist nicht vollkommen rein erhalten.

Der Holzgeist verbindet sich viel schwieriger mit dem Kalk, als der Weingeist. Ich liefs Holzgeist oft wochenlang über Kalk stehen, und doch ergab sich bei der Destillation häufig kein gröfserer Verlust als 1 bis 2 pC., manchmal aber war dieser Verlust viel bedeutender.

Wöhler umgeht die oben erörterten Schwierigkeiten in Betreff der Reindarstellung des Holzgeistes dadurch, dafs er aus unreinem Holzgeist, durch Destillation mit Schwefelsäure und oxalsaurem Kali, oxalsaures Methyloxyd darstellt, das leicht rein erhalten werden kann, und dieses mit verdünntem Kali zersetzt.

Da es so ungemein schwierig ist, aus rohem Holzgeist auf gewöhnliche Weise reinen Holzgeist zu erhalten, so erklären sich auch leicht die nicht ganz mit einander übereinstimmenden Angaben über den Siedepunkt und das spec. Gewicht des reinen Holzgeistes.

Den Siedepunkt fand ich = 64° C. bei $0{,}712^{mm}$ Barometerstand; das spec. Gewicht dieses Holzgeistes ist 0,796 bei 15,5° C.

Die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat :

0,244 Grm. gaben 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Kohlenstoff	150,00	37,50	37,63
4 „	Wasserstoff	50,00	12,50	12,55
2 „	Sauerstoff	200,00	50,00	49,82
		400,00	100,00	100,00.

Dieser Holzgeist löst Aetzkali auf, ohne sich im geringsten zu färben. Bei dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich eine schwache Färbung, die auf Zusatz von mehr Holzgeist oder Wasser wieder verschwindet.

Holzessigtheer.

Hiermit will ich den Rückstand der Destillation des Holzessigs bezeichnen. Dieser Rückstand ist eine klare rothbraune syrupartige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser trübt, ähnlich wie der Rückstand von der Destillation des Zuckeressigs. Die dickflüssige Masse, die hierdurch abgeschieden wird, und am Boden des Gefäfses sich ansammelt, hat eine schwarzbraune, in dünnen Schichten rothbraune Farbe, und ist von ähnlicher Beschaffenheit, wie die aus dem Zuckertheer durch Wasser abgeschiedene. Die darüber stehende wässerige Flüssigkeit ist noch stark gefärbt, schmeckt sauer und bitter, jedoch weniger stark und rein, als die entsprechende wässerige Flüssigkeit des Zuckertheers.

Die dickflüssige Masse wurde mehrmals mit einer gröfseren Menge Wasser ausgekocht, um Essigsäure, Assamar, sowie die flüchtigen Oele, wie Kreosot u. s. w., die sehr hartnäckig anhängen, zu entfernen. Der wässerige Auszug ist gefärbt, trübt sich bei dem Erkalten, besonders bei Zutritt der Luft, und nimmt bei dem Vermischen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd eine dunkle Farbe an. Letztere Reaction rührt hauptsächlich von Kreosot her, aufserdem von einer kleinen Menge eines Körpers, der sich in Berüh-

rung mit der Luft verändert. Dieser Körper konnte jedoch nicht weiter untersucht werden.

Nach öfterem Auskochen wird die in der Wärme noch weiche Masse bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie ist alsdann spröde und leicht zu pulvern. Dieselbe hat die gröfste Aehnlichkeit mit der auf gleiche Weise behandelten Substanz des Zuckerthers, von welcher sie sich nur durch die dunklere Farbe unterscheidet, und besteht wie diese aus einem in Aether mit gelber Farbe löslichen, rothbraunen Harz, und einem braunen, in Alkohol löslichen Körper.

Das rothbraune Harz erweicht sehr leicht in der Wärme, und riecht alsdann stark nach Pech. Wenn es mehrere Tage einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, so bleibt es bei dieser Temperatur fest, es verliert nach und nach diesen Pechgeruch, der demnach von einem sehr schwer flüchtigen Oele herrührt. Obgleich dieses Harz wahrscheinlich kein einfacher organischer Körper, sondern vielmehr ein Gemenge mehrerer, aus der Umsetzung der flüchtigen Oele entstandener Harze ist, so habe ich doch eine Analyse von demselben gemacht.

0,322 Grm. Substanz gaben 0,830 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	70,36
Wasserstoff	7,40
Sauerstoff	22,24
	100,00.

Der in Aether unlösliche braune Körper wurde mit kochendem Alkohol behandelt, worin sich derselbe bis auf eine sehr geringe Menge eines schwarzen Körpers mit tief braunrother Farbe auflöste. Die alkoholische Lösung setzt bei dem Erkalten noch eine kleine Menge dieses Körpers ab, sie reagirt schwach sauer und giebt mit einer weingeistigen Lösung von

essigsaurem Bleioxyd einen braunen Niederschlag. Es wird jedoch hier, wie bei der weingeistigen Lösung des rothbraunen Körpers aus dem Zuckertheer, nur ein kleiner Theil des braunen Körpers in Verbindung mit dem Bleioxyd abgeschieden. Sowie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt, hört die Bildung des Niederschlags auf.

Der nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung zurückbleibende braune Körper hat noch einen schwachen Pechgeruch. Um ihn davon zu befreien, wurde derselbe in verdünntem Kali in der Wärme aufgelöst, die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt, der abgeschiedene Körper einige Zeit mit Wasser gekocht, um das anhängende schwerflüchtige Oel zu entfernen, ausgewaschen, getrocknet, nochmals in absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Der zurückbleibende braune Körper hat nun fast die gleiche Farbe, wie derjenige Körper aus dem Zuckertheer, den ich mit „rothbraune Substanz" bezeichnet habe, und wie die folgenden Analysen ergeben, eine ähnliche Zusammensetzung.

0,295 Grm. Substanz gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser.

0,309 Grm. einer anderen Substanz gaben 0,720 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,25	63,54
Wasserstoff	5,12	5,10
Sauerstoff	30,63	31,36
	100,00	100,00.

Diese Zahlen fallen zwischen die nach den Formeln $C_{34}H_{16}O_{12}$ und $C_{32}H_{15}O_{12}$ berechneten.

Es ergiebt sich wenigstens daraus, dafs der braune Körper aus dem Assamar entstanden ist durch Austreten von Wasser und Ameisensäure. In dem Holzessig mufs demnach wie in dem Zuckeressig eine kleine Menge Ameisensäure vorhanden seyn.

Aus der sauren wässerigen Flüssigkeit des Zuckeressigtheers läfst sich, wenn man dieselbe mit Kreide neutralisirt und im Uebrigen wie mit der sauren wässerigen Flüssigkeit des Zuckertheers verfährt, Assamar erhalten. Das Assamar ist in dem Holzessigtheer in nicht so grofser Menge vorhanden, wie in dem Zuckeressigtheer, und wird nicht so rein erhalten, wie aus letzterem. Aus Holzessigtheer dargestellt, hat das Assamar einen unangenehmen bitteren Geschmack.

Holztheer.

Die dickflüssige, zähe, dunkelbraune Flüssigkeit, welche bei der Destillation des Holzes aus der sauren wässerigen Flüssigkeit, dem Holzessig, in der Ruhe sich abscheidet, der Holztheer, ist theils ein Gemenge, theils ein Gemische (Auflösung) von sehr verschiedenartigen Körpern. Der Holztheer hat einen ähnlichen Geruch, wie der Holzessig; er löst sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkelbrauner Farbe in Weingeist auf.

Bei der Destillation des Holztheers gehen zuerst mit saurem Wasser flüchtige, gelb gefärbte Flüssigkeiten von beständig steigendem Siedepunkt über. Diese bestehen, wie in einer früheren Abhandlung über das Eupion, mit welchem Namen man dieses Gemische bezeichnet, nachgewiesen wurde, hauptsächlich aus Zersetzungsproducten der Essigsäure. Hierauf folgt ein dickflüssiges, gelb gefärbtes Oel, das schwerer als Wasser ist, und als characteristischen Bestandtheil Kreosot enthält. Wenn ungefähr die Hälfte des Theers abdestillirt ist, so wird die rückständige flüssige Masse bei dem Erkalten fest, und ist das, was man schwarzes Pech nennt.

Die zuerst übergegangene gelbe Flüssigkeit beginnt, wenn dieselbe für sich destillirt wird, schon bei 50° C. überzugehen; bei 60° C. zeigt sich schwaches Sieden; der Kochpunkt erhebt sich aber rasch auf 100° C. und darüber, und steigt zuletzt über 200° C. Sämmtliches Destillat ist gelb gefärbt. Es finden sich darin, aufser farblosen Flüssigkeiten, in geringer Menge gelb gefärbte flüchtige Substanzen von sehr verschiedenem Siedepunkt. Diese letzteren werden durch Kali verändert und in nicht flüchtige gefärbte Körper umgewandelt, die in Kali theils löslich, theils unlöslich sind. Ich halte dieselben wegen des gleichen Verhaltens zu Kali für identisch mit den flüchtigen Flüssigkeiten und Oelen, die als Zersetzungsproducte des Zuckers erhalten werden. Ein vollständiger Beweis dieser Annahme läfst sich bei den gegenwärtigen Hülfsmitteln der organischen analytischen Chemie, die eine Trennung solcher gemischten Flüssigkeiten nicht gestattet, unmöglich geben.

Die farblosen Flüssigkeiten sind theils sauerstofffrei, Kohlenwasserstoffe von der Formel n (C_8H_2), theils sauerstoffhaltig. Das dickflüssige Oel, das in Wasser untersinkt, ist gleichfalls sehr gemischt. Wird dasselbe mit concentrirter Kalilauge behandelt, so erfolgt eine Zerlegung, sowie eine theilweise Umänderung, welche letztere sich durch Färbung, sowie durch Ausscheiden einer braunen Substanz offenbart. Ein Theil des Oels löst sich hierbei in der Kalilauge auf, ein anderer Theil, der noch aus den specifisch leichteren Flüssigkeiten besteht, schwimmt auf der Kalilauge. Nur der kleinere Theil dieses Oels besteht aus Kreosot.

Wird die alkalische Lösung gekocht, so erfolgt eine weitere Ausscheidung von in Kali unlöslichen Körpern, zugleich verflüchtigt sich eine sehr geringe Menge einer organischen Basis, sowie eine kleine Menge einer flüchtigen ölartigen Flüssigkeit, die gröfstentheils aus Kapnomor besteht.

Wird hierauf die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so scheidet sich gefärbtes Kreosot ab, das bei der Destillation schwach gelb gefärbt übergeht.

Das gelbe schwere Oel besteht demnach theils aus Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, theils aus solchen Oelen, die durch Kali leicht verändert werden. Hierher gehören aufser dem Pyroxanthogen, das sich in Pyroxanthin umändert, die Furfurole.

Das auf diese Art erhaltene Kreosot ist noch nicht rein, es färbt sich bei dem Aufbewahren, auch besitzt dasselbe keinen reinen Geruch. Es mufs nochmals in Kali aufgelöst und auf die folgende Weise behandelt werden.

Eine gröfsere Menge Kreosot erhielt ich aus der hiesigen Holzessigfabrik, wo dasselbe aus dem schweren gelben Theeröl nach dem Verfahren von Reichenbach gewonnen wurde, nämlich durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge, Erhitzen bis zum Kochen, Ausscheiden mit verdünnter Schwefelsäure und folgende Destillation mit Wasser.

Das auf diese Art dargestellte Kreosot färbt sich, selbst wenn es vollkommen farblos war, in kurzer Zeit, und nimmt eine gelbe Farbe an. Diese Färbung rührt von einem kleinen Rückhalt an den flüchtigen Oelen her, die wie das Furfurol sich bei dem Aufbewahren färben. Diese Oele werden nur durch einen Ueberschufs an Kali und längere Einwirkung bei dem Kochen gänzlich umgeändert.

Zur weiteren Reinigung wurde dieses Kreosot in überschüssiger concentrirter Kalilauge, worin es sich leicht und vollständig löste, aufgelöst und die Lösung mit Wasser vermischt. Es erfolgte hierdurch eine Trübung durch die Abscheidung einer kleinen Menge Oel, das sich auf der alkalischen Lösung ansammelte und davon getrennt wurde. Die klare

aber gefärbte alkalische Lösung des Kreosots würde nun längere Zeit in einer Destillirblase gekocht, wobei mit dem Wasser ein farbloses Oel überdestillirte, das fast das gleiche spec. Gewicht wie das Wasser hat (Kapnomor). Das übergehende Wasser ist milchig, von etwas mit übergehendem Kreosot herrührend. Die Verbindung des Kreosots mit Kali wird nämlich immer in geringer Menge bei dem Kochen mit Wasser zersetzt, selbst wenn Kali in Ueberschufs vorhanden ist. Das Kochen oder die Destillation wurde nun so lange fortgesetzt, als noch Kapnomor überging, bis nämlich das milchige Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilösung wieder vollkommen klar wurde. Die in der Destillirblase zurückbleibende Verbindung des Kreosots mit Kali ist dunkel gefärbt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich gefärbtes Kreosot ab.

Dieselbe wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aber von letzterer etwas weniger genommen, als zur völligen Zersetzung nothwendig gewesen wäre. Man erreicht diefs am besten auf die Art, dafs man eine kleine Menge der alkalischen Kreosotlösung herausnimmt, zu dem Uebrigen verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction setzt, und das zuerst Herausgenommene nachgiefst, so dafs die Flüssigkeit wieder schwach alkalisch wird. Das Kreosot geht nun mit dem Wasser farblos über.

In der Destillirblase hatte sich eine in der Wärme weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste, pechartige Substanz abgeschieden. Die noch schwach alkalische Flüssigkeit trübte sich auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure; es schied sich noch eine kleine Menge sehr übelriechenden Kreosots ab. Der üble Geruch gehört einer flüchtigen fetten Säure an, die auch in geringer Menge im Holzessig vorhanden ist.

Um diese übelriechende fette Säure von dem Kreosot zu trennen, mufs demnach ein Ueberschufs von Schwefelsäure bei der Abscheidung des Kreosots vermieden werden.

Wird eine gröfsere Menge Kreosot für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt, so beginnt dasselbe bei 100° C. schwach zu kochen; es destillirt bei steigendem Thermometer Kreosot mit Wasser über. Bei 195° C. tritt starkes Kochen ein, und das Kreosot geht nun wasserfrei über. Das Thermometer erhebt sich aber schnell auf 200° C., bei welcher Temperatur das Kreosot rasch überdestillirt. Von da steigt das Thermometer sehr langsam. Der gröfste Theil des Kreosots geht bis 208° C. vollkommen farblos über. Wird die Destillation noch weiter getrieben, so geht unter fortwährend steigendem Thermometer schwach gelb gefärbtes Kreosot über; bei 220° C. bleibt eine kleine Menge einer braunschwarzen, in der Wärme dickflüssigen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten fest wird, aber noch Kreosot enthält. Von dem Kreosot, das bis 208° C. überging, wurde eine kleinere Menge umdestillirt. Der gröfsere Theil geht nun von 202 bis 205° C., der kleinere Theil von 205 bis 209° C. über. Auch hier färbt sich das Kreosot während des Kochens. Das zuletzt Uebergehende ist gelblich gefärbt, und es bleibt in der Retorte eine kleine Menge eines dickflüssigen Rückstandes, der bei dem Erkalten fest wird.

Das Steigen des Thermometers während der Destillation des Kreosots rührt einerseits daher, dafs immer einige Zeit vergeht, bis das Thermometer in seiner ganzen Länge erwärmt ist, und die Wärme in einem Zustand des Gleichgewichts sich befindet, bis nämlich derjenige Theil des Thermometers, welcher aufserhalb der Retorte sich befindet, eben so viel Wärme an die umgebende Luft abgiebt, als er wieder empfängt, anderseits von einer geringen Zersetzung oder richtiger Umsetzung des Kreosots durch die Wärme her.

Je gröfser die Menge des Kreosots ist, die auf einmal destillirt wird, desto längere Zeit bleibt ein Theil desselben der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, desto gröfser ist die Menge des umgeänderten Kreosots, das als gefärbter Rückstand bleibt, und desto höher steigt zuletzt das Thermometer, weil die Verbindung oder Auflösung des noch unveränderten Kreosots mit dem veränderten durch die Wärme aufgehoben werden mufs. Bei der Destillation einer nur kleinen Menge Kreosot geht dasselbe fast ohne alle Zersetzung über, auch erstrecken sich hier die Schwankungen des Thermometers nur auf einige Grade.

Sehr häufig liegt die Ursache des Steigens des Thermometers bei der Destillation einer Flüssigkeit darin, dafs dieselbe nicht eine einzige Substanz, sondern ein Gemische von zweien oder mehreren ist. Aber dann ergeben die Analysen der zuerst und zuletzt übergehenden Flüssigkeiten verschiedene Resultate. Diefs ist nun bei dem Kreosot nicht der Fall. Die Analysen lieferten nämlich folgende Resultate :

I. 0,350 Grm. Kreosot (Siedepunkt 202 bis 205° C.) gaben 0,930 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.

II. 0,315 Grm. Kreosot von einer anderen Destillation (Siedepunkt 204 bis 206° C.) gaben 0,838 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.

III. 0,262 Grm. Kreosot *) (Siedepunkt 206 bis 209° C.) gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

---

*) Dieses Kreosot war nochmals in Kalilauge gelöst; bei der Abscheidung wurde nur so viel verdünnte Schwefelsäure genommen, dafs höchstens die Hälfte des Kreosots frei wurde.

			berechnet		gefunden		
					I.	II.	III.
24	Aeq.	Kohlenstoff	1800	72,72	72,48	72,53	72,35
14	„	Wasserstoff	175	7,07	7,04	7,10	7,16
5	„	Sauerstoff	500	20,21	20,48	20,37	20,49
1	„	Kreosot	2475	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zur Bestimmung des Aequivalents wählte ich die basische Bleiverbindung, da sich die neutralen Salze hierzu nicht gut eignen.

Man erhält eine basische Bleiverbindung des Kreosots, wenn man eine Auflösung desselben in Ammoniak mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Ammoniak versetzt ist, vermischt. Das Kreosot löst sich aber nur schwierig in Ammoniak auf. Man erhält jedoch leicht eine Verbindung des Kreosots mit Ammoniak, wenn man das Kreosot zuerst in dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols auflöst, und diese Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit vermischt. Diese Auflösung läfst sich mit einer grofsen Menge Wasser verdünnen, ohne dafs eine Abscheidung von Kreosot erfolgt.

Die als ein weifser Niederschlag erhaltene basische Bleiverbindung wurde auf einem bedeckten Filter rasch ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier geprefst, unter der Luftpumpe und zuletzt bei 100° C. getrocknet, wobei sie aber nur unmerklich an Gewicht verlor.

I. 0,562 Grm. dieser Bleiverbindung, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,562 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

II. 0,349 Grm. derselben Substanz gaben 0,210 Grm. Blei und Bleioxyd, entsprechend 0,223 Bleioxyd = 63,89 pC. Bleioxyd.

III. 0,618 Grm. der Bleiverbindung von einer andern Darstellung gaben 0,619 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

IV. 0,686 Grm. derselben Substanz gaben 0,412 Grm. Blei und Bleioxyd, entsprechend 0,437 Grm. Bleioxyd = 63,70 pC. Bleioxyd.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden	
				I u. II.	III u. IV.
24 Aeq.	Kohlenstoff	1800,00	27,50	27,27	27,41
13 „	Wasserstoff	162,50	2,47	2,53	2,51
4 „	Sauerstoff	400,00	6,11	6,31	6,38
3 „	Bleioxyd	4183,92	63,92	63,89	63,70
		6546,42	100,00	100,00	100,00.

Die basische Bleiverbindung ist demnach : $C_{24}H_{13}O_4$, PbO + 2 PbO. Bei der Verbindung des Kreosots mit Bleioxyd wird 1 Aeq. Wasser abgeschieden; die rationelle Formel des Kreosots ist daher : $C_{24}H_{13}O_4$ + HO.

Diese Formel weicht von der auf die Analysen von Ettling *) berechneten ab. Ettling fand das Kreosot in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

	I.	II.
Kohlenstoff	74,50	75,70
Wasserstoff	7,77	7,77
Sauerstoff	17,73	16,53
	100,00	100,00.

Die Ursache des gröfseren Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff ist wahrscheinlich in der nicht völligen Reinheit des von Ettling analysirten Kreosots zu suchen. Dasselbe war von Reichenbach selbst dargestellt, nahm aber bei dem Aufbewahren in einigen Monaten einen Stich ins Gelbe an (Liebig). Dieses Kreosot enthielt sehr wahrscheinlich noch Kapnomor, von welchem man die alkalische Lösung des Kreosots nur durch längeres Kochen befreien kann.

*) Diese Annalen VI, 209.

Das Kreosot ist in reinem Zustand vollkommen farblos, und an der Luft unveränderlich. Ich habe seit dem Monat Juni farbloses Kreosot in nur zum Theil gefüllten Gläsern, die von Zeit zu Zeit geöffnet wurden, in meinem Arbeitszimmer stehen, ohne dafs es sich im Geringsten gefärbt hat. Das spec. Gewicht fand ich etwas gröfser als Reichenbach, nämlich = 1,076 bei 15,5° C. Nach Reichenbach ist dasselbe 1,037 bei 20° C.

Das Verhalten des Kreosots zu andern Körpern fand ich übereinstimmend mit Reichenbach.

Kapnomor.

Mit diesem Namen bezeichne ich ein flüchtiges Oel, das aus dem rohen Kreosot auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise erhalten wurde. Dasselbe stimmt in vieler Hinsicht mit dem flüchtigen Oel überein, das Reichenbach unter diesem Namen beschrieben hat, weicht aber in Manchem dovon ab. Ich vermuthe defshalb, dafs Letzteres ein Zersetzungsproduct des hier beschriebenen Kapnomors ist, entstanden durch die Einwirkung von Schwefelsäure, die Reichenbach zur Reindarstellung seines Kapnomors anwendet.

Das Kapnomor erhielt ich durch Kochen einer stark alkalischen, verdünnten Lösung des Kreosots, das einfach durch Behandeln der schweren Theeröle mit Kalilauge, und Abscheiden mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. Mit dem Wasser geht hierbei in nicht grofser Menge ein farbloses flüchtiges Oel über, das fast das gleiche spec. Gewicht wie das Wasser besitzt. Dasselbe wurde einigemal mit einer concentrirten Kalilauge behandelt, um es vollständig von Kreosot zu befreien, mit Wasser destillirt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um eine kleine Menge einer flüchtigen Basis zu entfernen, über Chlorcalcium entwässert, und für sich destillirt.

Das farblose Oel beginnt bei 180° zu kochen; der Siedepunkt erhebt sich aber rasch auf 200° C. Es destillirt nun unter fortwährendem langsamem Steigen des Thermometers das Kapnomor bis 208° C. über. Bei dieser Temperatur bleibt eine kleine Menge stark gefärbtes dickflüssiges Oel in der Retorte zurück. Das von 200 bis 208° C. übergehende Kapnomor wurde in drei Portionen aufgefangen, die bei der Analyse übereinstimmende Resultate gaben. Das Steigen des Thermometers während der Destillation des Kapnomors erfolgt demnach hier aus denselben Ursachen, die ich oben bei dem Kreosot entwickelt habe.

I. 0,291 Grm. Kapnomor (Siedepunkt 200 bis 202° C.) gaben 0,865 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser.

II. 0,257 Grm. Kapnomor (Siedepunkt 202 bis 204° C.) gaben 0,765 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

III. 0,317 Grm. Kapnomor (Siedepunkt 204 bis 208° C.) gaben 0,943 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
20 Aeq.	Kohlenstoff	1500,00	81,64	81,16	81,18	81,31
11 „	Wasserstoff	137,50	7,48	7,89	7,81	7,77
2 „	Sauerstoff	200,00	10,88	10,95	11,01	10,92
		1837,50	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vergleicht man diese für das Kapnomor angenommene Formel : $C_{20}H_{11}O_2$ mit der des Kreosots : $C_{24}H_{14}O_5$, so ergiebt sich eine sehr einfache Beziehung des Kapnomors zu dem Kreosot. Das Kapnomor kann aus dem Kreosot entstehen, wenn sich aus letzterem 1 Aeq. wasserfreie Essigsäure abscheidet.

1 Aeq. Kreosot = 1 At. Kapnomor und 1 Aeq. Essigsäure

$$C_{24}H_{14}O_5 = C_{20}H_{11}O_2 + C_4H_3O_3.$$

Das Kapnomor scheint in der That ein Zersetzungsproduct des Kreosots zu seyn, denn bei der Destillation der

trocknen.Kaliverbindung des Kreosots geht ein dem Kapnomor ganz ähnliches Oel in geringer Menge über.

Da das Kapnomor sich mit dem Kreosot in Kali auflöst, obgleich es sonst unlöslich in Kalilauge ist, und erst bei dem Kochen mit einem Ueberschufs von Kali frei wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs dasselbe in chemischer Verbindung mit dem Kreosot in dem schweren Theeröl vorhanden ist.

Reichenbach trennt das Kapnomor von dem Kreosot dadurch, dafs das Kreosot in immer schwächerer Kalilauge aufgelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden wird. Das Oel, das zuletzt in Kalilauge von 1,05 spec. Gewicht ungelöst bleibt, ist nach Reichenbach besonders reichhaltig an Kapnomor. Dasselbe wird nochmals mit Kalilauge von 1,20 spec. Gewicht geschüttelt, um dasselbe von Kreosot zu befreien.

Reichenbach erreicht durch dieses weitläufige Verfahren ganz dasselbe, was ich durch eine einmalige Destillation mit überschüssiger Kalilauge. Reichenbach behandelt nun das abgeschiedene Oel mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, womit das Kapnomor eine Verbindung eingeht, vermischt die purpurrothe Lösung mit Wasser, trennt das sich abscheidende Oel, sättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, verdampft zur Trockne, und erhitzt das trockne Salz in einer Retorte. Nach Reichenbach geht alsdann das Kapnomor, das in dem trocknen Salz an Schwefelsäure gebunden war, über. Dieselbe Operation wird nochmals wiederholt. Das erhaltene Oel wird mit Kalilauge gewaschen, über Chlorcalcium entwässert, für sich destillirt und die Destillation unterbrochen, wenn der Siedepunkt auf 180° C. gestiegen ist.

Durch diese Operationen erleidet das ursprüngliche Oel jedenfalls eine Veränderung, und diefs mag die Ursache seyn,

warum meine Angaben nicht völlig mit denen Reichenbach's übereinstimmen.

Nach Reichenbach ist das Kapnomor eine klare farblose Flüssigkeit, von schwachem aber angenehmem, gewürzhaftem Geruch und 0,978 spec. Gewicht.

Das Kapnomor, wie ich dasselbe ohne Anwendung von concentrirter Schwefelsäure erhalten habe, ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, und 0,995 spec. Gewicht bei 15,5° C. Bei längerem Aufbewahren aber bekommt dasselbe einen Stich ins Gelbe.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit purpurrother Farbe auf. Bei dem Vermischen mit Wasser verschwindet diese Farbe, die saure Flüssigkeit wird farblos. Es entsteht hierbei eine gepaarte Schwefelsäure, zugleich nimmt man einen eigenthümlichen Geruch wahr, der nach Reichenbach dem Kapnomor eigenthümlich seyn soll.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, und destillirt. Es geht mit dem Wasser eine sehr geringe Menge Oel über. Wird die bis zur Trockne abdestillirte Salzmasse noch stärker erhitzt, so erleidet dieselbe eine Zersetzung, es verflüchtigt sich Ammoniak, sowie eine ganz geringe Menge Oel, während der Rückstand sich schwärzt.

Das Kapnomor ist auch in geringer Menge in den bei der Destillation des Holztheers zuerst übergehenden flüchtigen Oelen, die leichter als Wasser sind, enthalten, und die Ursache des Gehaltes an Sauerstoff, den die Analysen der von 170 bis 180° C. übergehenden Oele ergeben. (Siehe meine Abhandlung über das Eupion.)

Reichenbach hat aufserdem noch einige Körper aus dem Holztheer geschieden, die ich bis jetzt in dem Theer der hiesigen Holzesssigfabrik, wo Buchenholz destillirt wird, nicht finden konnte. Es gehört hierher das Picamar, Cedriret und Pittakall.

Das Picamar ist nach Reichenbach ein schwerflüssiges farbloses Oel, dessen Siedepunkt bei 270° C. ist, und das sich mit den Basen auf ähnliche Weise wie das Kreosot verbindet. Es unterscheidet sich von Letzterem dadurch, dafs seine wässerige Lösung bitter schmeckt, während die des Kreosots süfslich und nach Rauch schmeckt. Vielleicht ist das Picamar nichts anderes als die chemische Verbindung des Kreosots mit Kapnomor.

Das Cedriret erhielt Reichenbach aus unreinem Kreosot, dessen Auflösung in Kali mit Essigsäure gesättigt wurde. Ein Theil des Oels scheidet sich hierbei ab, ein anderer Theil bleibt mit dem essigsauren Kali in Auflösung. Diese Lösung wird destillirt; das mittlere Destillat bringt mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in kurzer Zeit einen rothen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der Cedriret ist.

Ich habe bei der Destillation des Kreosots das zu verschiedenen Zeiten Uebergehende oft auf diese Weise geprüft, aber niemals diese Reaction erhalten.

Pittacall nennt Reichenbach einen blauen Körper, der durch Einwirkung von Baryt auf eine in dem Theeröl enthaltene Substanz gebildet wird. Eine blaue Färbung habe ich oft beobachtet, wenn Kreosot mit wenig Kali bei Zutritt der Luft über 100° C. erwärmt wurde. Diese blaue Färbung verschwindet jedoch sehr schnell, und geht in eine braune über. Ich habe im Sinne, eine nochmalige Untersuchung dieser schweren Theeröle vorzunehmen, und hierbei ein anderes Trennungsverfahren zu versuchen. Vielleicht läfst sich doch ein oder das andere von den Oelen, die durch Alkalien verändert werden, rein erhalten.

Pech.

Hiermit bezeichnet man den Rückstand der Destillation des Holztheers. Wird die Destillation des Holztheers noch

weiter fortgesetzt, als oben angegeben wurde, so geht nach Reichenbach Paraffin über, und zuletzt nach Laurent das Chrysen : C_3H, und das Pyren : C_5H_2.

Das Pech ist eine schwarze amorphe Masse, die bei dem Erwärmen weich wird, und hierbei einen eigenthümlichen Geruch (Pechgeruch) verbreitet, der von einem sehr schwer flüchtigen Oele herrührt. Das Pech löst sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkler Farbe in Weingeist und Kalilauge auf.

Das Pech enthält, aufser den oben genannten Kohlenwasserstoffen : mehrere Harze, die aus der Umsetzung oder Zersetzung der flüchtigen Oele entstanden sind, und theils nur in Weingeist, theils auch in Aether löslich sind; eine kleine Menge Kreosot, sowie eine oder mehrere organische Basen; hauptsächtlich Zersetzungsproducte des Paarlings der Essigsäure, des Assamars.

Kocht man die alkalische Lösung des Pechs, so geht mit dem Wasser eine sehr geringe Menge von einem gefärbten Oel über, das einen betäubenden Geruch besitzt, und sich gröfstentheils in verdünnten Säuren auflöst. Wird die alkalische Lösung des Pechs mit verdünnter Salzsäure versetzt, so wird sogleich der üble Geruch der schon früher erwähnten flüchtigen fetten Säure bemerkbar. Die abgeschiedene schwarze Masse erweicht in der Wärme; bei dem Kochen derselben mit Wasser verflüchtigt sich Kreosot. Wird dieses Auflösen in verdünnter Kalilauge, Abscheiden mit verdünnter Salzsäure und Kochen der abgeschiedenen Masse mit Wasser mehrmals wiederholt, so erweicht die abgeschiedene schwarze Masse nicht mehr in der Wärme, da dieses Weichwerden hauptsächlich von einem Rückhalt von schwer flüchtigen Oelen, wie Kreosot u. s. w. herrührt, die mit den Harzen und den Zersetzungsproducten des Assamars innig verbunden sind. Die abgeschiedene schwarze pulverförmige Masse ist jedoch noch

löslich in Weingeist. Kocht man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so löst sich alsdann nur noch ein kleiner Theil derselben in Weingeist auf; der gröfste Theil ist unlöslich in Weingeist und verdünnter Kalilauge.

Dieser in den genannten Lösungsmitteln unlösliche Körper hat eine tief braunschwarze Farbe; im feuchten Zustand röthet derselbe Lackmuspapier; er geht mit Kali eine eben so schwerlösliche Verbindung ein, wie der braune Körper, der aus Zucker oder Assamar bei dem Kochen mit Salzsäure entsteht, und hat auch eine ähnliche Zusammensetzung wie jener.

Eine Analyse dieses Körpers lieferte folgendes Resultat :

0,281 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gab 0,670 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	65,04
Wasserstoff	4,89
Sauerstoff	30,07
	100,00.

Bei dem Erhitzen giebt dieser braune Körper die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation organischer, sauerstofffreier Körper. Der noch in Weingeist lösliche Theil des mit Salzsäure gekochten schwarzen Körpers ist nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung eine schwarze, in der Wärme erweichende Masse. Wird dieselbe mit Aether behandelt, so färbt sich derselbe braungelb; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein in der Wärme weiches rothbraunes Harz zurück, das bei dem Erwärmen pechartig riecht, und längere Zeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt nach und nach fest wird.

Dieses Harz stimmt ganz mit dem rothbraunen Harz überein, das im Holzessigtheer vorhanden ist.

Der in Aether unlösliche, in Weingeist lösliche, schwarze

Körper erscheint nach dem Verdunsten des Weingeistes als ein schwarzes Pulver.

Eine Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat :

0,235 Grm. Substanz gaben 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	68,18
Wasserstoff	5,55
Sauerstoff	26,27
	100,00.

Ob dieser Körper ein Zersetzungsproduct des Assamars, oder eines der flüchtigen Oele, ein einfacher oder gemischter sey, kann ich nicht entscheiden.

Die Resultate dieser Untersuchung der nicht flüchtigen Bestandtheile des Holztheers stimmen in Vielem mit denen der Untersuchung von Berzelius (dessen Lehrbuch Bd. VIII, 489) überein, in Manchem weichen sie aber von letzteren ab. Es mag diefs weniger daher kommen, dafs Berzelius den Theer von Birkenholz untersuchte, während diese Untersuchung auf den Theer von Buchenholz sich erstreckte, als vielmehr von dem verschiedenen Gange der Untersuchung. Ein Eintreten in diese Sache würde mich zu weit führen. Ich überlasse daher die Vergleichung dieser beiden Untersuchungen dem Leser, der sich speciell dafür interessirt.

Dieselben Substanzen, die sich im Theer finden, werden auch in dem Rufs, der sich aus dem Rauch bei der nicht vollkommenen Verbrennung verdichtet, vorhanden seyn.

Mulder hat den Rufs untersucht, der sich in einem Schornstein bei der Verbrennung von Holz und Torf ansammelte, und will hier eine constante Verbindung von Huminsäure mit Ammoniak und Naphthalin gefunden haben, aus welcher Verbindung sich aber weder das Ammoniak noch das Naphthalin auf gewöhnliche Weise abscheiden liefs.

Wenn nun schon die Untersuchung der Destillationsproducte des Holzes grofse Schwierigkeiten darbietet, so steigen dieselben noch mehr, wenn sie mit denen des Torfs gemengt sind. Es gehört nun viel dazu, aus einem solchen Gemenge eine constante Verbindung in der oben angegebenen Weise herauszufinden.

Es läfst sich freilich auch von jedem noch so gemengten Körper eine Analyse machen, und auf diese eine Formel berechnen. Aus dieser Formel, besonders wenn 4 Elemente darin auftreten, kann man alle möglichen organischen Verbindungen, bekannte und unbekannte, ableiten. Die Formel ist so geduldig wie das Papier, auf das sich auch alles schreiben und drucken läfst.

Vergleicht man nun die Zersetzungsproducte des Holzes mit denen des Zuckers, so ergiebt sich, dafs die Hauptproducte dieselben sind, nämlich : Essigsäure, theils frei, theils in gepaarter Verbindung, Assamar und Zersetzungsproducte desselben, sowie Furfurole. Aufser diesen findet man aber unter den Destillationsproducten des Holzes noch viele andere Körper. Diese müssen demnach entweder aus den anderen Körpern, wie die inkrustirende Materie, Harze, die neben der Cellulose in dem Holze vorkommen, entstanden seyn, oder aber als secundäre Zersetzungsproducte betrachtet werden.

Hierher gehört zunächst der Holzgeist, sowie die in demselben zugleich vorkommenden Acetone (Aceton, Xylit u. s. w.), die flüchtigen Oele des Holztheers, die leichter als Wasser sind.

Letztere lassen sich am einfachsten als Zersetzungsproducte der Essigsäure betrachten, wie ich diefs bereits an einem anderen Orte weitläufig erörtert habe.

Auch der Holzgeist scheint mir ein Zersetzungsproduct der Essigsäure zu seyn.

Wäre der Holzgeist ein primitives Zersetzungsproduct der Cellulose, so wäre es sehr wahrscheinlich, dafs derselbe sich auch unter den Destillationsproducten des Zuckers finden würde. Diefs ist nun nicht der Fall. Auch wäre der Holzgeist wohl in gröfserer Menge in dem Holzessig vorhanden, als es wirklich der Fall ist, denn die Menge des Holzgeistes beträgt nicht 1 pC. von dem Gewichte des Holzes.

Man könnte zwar den Holzgeist als ein primitives Zersetzungsproduct eines der anderen Körper, welche mit der Cellulose das Holz ausmachen, ansehen; allein dann hätte man die Bildung des Holzgeistes, und zwar in gröfserer Menge, als er sich unter den Destillationsproducten des Holzes findet, gewifs schon unter anderen Umständen wahrgenommen.

Berücksichtigt man, dafs der Holzgeist fast nur in Verbindung mit Essigsäure in dem Holzessig vorhanden ist, sowie die nahe Beziehung des Holzgeistes zu der Essigsäure, indem diese von Vielen für eine gepaarte Verbindung der Oxalsäure mit Methyl angesehen wird, so erscheint die Annahme, dafs der Holzgeist ein Zersetzungsproduct der Essigsäure sey, so lange gerechtfertigt, bis nicht die Bildung des Holzgeistes auf eine andere Art nachgewiesen wird.

Die Entstehung des Holzgeistes aus der Essigsäure läfst sich auf zwei verschiedenen Wegen denken: Ein Aequivalent wasserhaltiger Essigsäure kann unter Verlust von 2 Aeq. Kohlenoxyd in Holzgeist übergehen.

1 Aeq. Essigsäure, 1 Aeq. Holzgeist und 2 Aeq. Kohlenoxyd

$$C_4H_4O_4 = C_2H_4O_2 + C_2O_2.$$

Die Essigsäure kann aber auch unter Aufnahme von Wasser in Holzgeist und Kohlensäure zerfallen, ähnlich wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{3 Aeq. Essigsäure} & = & C_{12}H_{12}O_{12} \\ \text{4 „ Wasser} & „ & \underline{\quad H_4\ O_4} \\ & & C_{12}H_{16}O_{16} \end{array}\right\} = \begin{array}{lll} \text{4 Aeq. Holzgeist} & = & C_8H_{16}O_8 \\ \text{4 „ Kohlensäure} & „ & \underline{C_4 \quad\ O_8} \\ & & C_{12}H_{16}O_{16} \end{array}$$

Die Bildung auf letztere Weise scheint mir die wahrscheinlichere. — Das Kreosot, das Pyroxanthogen, sind sehr wahrscheinlich Zersetzungsproducte der inkrustirenden Materien, besonders der Harze. Das Kreosot hat grofse Aehnlichkeit mit dem Guajacol, das bei der Destillation des Guajakharzes entsteht.

Aus dem Gehalte des Holzes an fetten Substanzen und stickstoffhaltigen Materien erklärt sich leicht das Vorkommen einer oder mehrerer flüchtiger fetter Säuren, von Ammoniak und anderen organischen Basen, unter den Destillationsproducten des Holzes.

Es mag wohl noch ein und der andere Körper als primitives Zersetzungsproduct der Bestandtheile des Holzes, so wie der Rinde desselben, unter den Destillationsproducten des Holzes sich finden, aber in so geringer Menge, dafs er der Untersuchung entgeht.

Als secundäre Zersetzungsproducte der vorhergehenden lassen sich ansehen : das Kapnomor, Paraffin, Chrysen, Pyren, sowie die Kohlenwasserstoffe, die Cahours in dem rohen Holzgeist nachwies, die ich aber in dem Holzgeist aus der hiesigen Fabrik nicht finden konnte.

Die Erscheinungen bei der Destillation des Holzes, so wie die gebildeten Producte, müssen in vieler Hinsicht von denen des Zuckers abweichen, weil die Zersetzung des Holzes unter ganz anderen Verhältnissen und Bedingungen erfolgt, wie die des Zuckers.

Da der Zucker, so wie die durch die erste Einwirkung der Wärme aus demselben entstandenen Körper, noch schmelzbar sind, und deshalb eine leichte Verbreitung der Wärme zulassen, so brauchen hier die umgebenden Wände nicht so stark erhitzt zu werden, als diefs bei dem Holze nothwendig ist. Auch reicht da die Erhitzung von einer Seite hin, während bei dem Holze die Wände von allen Seiten bis zum

Glühen erhitzt werden müssen, weil das Holz ein schlechter Wärmeleiter und nicht schmelzbar ist, und in Folge dessen die glühenden eisernen Wände in nicht gar groſser Oberfläche unmittelbar berührt.

Die glühenden Wände des eisernen Cylinders wirken demnach mehr durch die von denselben ausstrahlende Wärme, als durch unmittelbare Berührung.

Die Temperatur steigt im Innern des Cylinders, besonders wenn derselbe einen ziemlichen Durchmesser hat, nur langsam, indem die Wärme zuerst zur Verflüchtigung des hygroscopischen Wassers gebunden wird. Wenn das Holz auf 200 bis 300° C. erhitzt ist, so beginnt die Zersetzung desselben, und die Bildung von Wasser, Essigsäure u. s. w. So lange dieselbe dauert, und die von den glühenden Wänden ausstrahlende Wärme zur Verflüchtigung von Wasser, Essigsäure u. s. w. verwendet wird, steigt die Temperatur des sich zersetzenden Holzes nicht über 400 bis 500° C., denn bei dieser letzteren Temperatur hört die Bildung der Essigsäure auf, und beginnt die Entwickelung der Gasarten, die nun mit steigender Temperatur zunimmt.

Die von dem sich zersetzenden Holze nach allen Seiten sich verbreitenden Dämpfe der flüchtigen Producte kommen theilweise mit den glühenden Wänden in Berührung, und werden da unter Abscheidung von Kohle zerstört, unter Bildung verschiedener Gasarten, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe; theils werden dieselben schon in einer gewissen Entfernung von den glühenden Wänden durch die intensivere Wärme zersetzt oder umgeändert. Nur die in der Axe des Cylinders sich fortbewegenden Dämpfe entweichen fast unverändert *).

---

*) Die ungleiche Wirkung der Wärme will ich mit *zerstören*, *zersetzen* und *umändern* bezeichnen.

Der Paarling der Essigsäure wird sehr leicht durch die Einwirkung der Wärme umgeändert und zersetzt. Es erklärt sich hieraus, warum in dem Holzessig mehr freie als gepaarte Essigsäure und weniger Assamar vorhanden ist, und da bei der Zersetzung des Paarlings selbst wieder Essigsäure entsteht, warum, ungeachtet ein Theil der Essigsäure durch die glühenden Wände wieder zersetzt wird, doch in dem Holzessig mehr Essigsäure sich findet, als in dem Zuckeressig.

Die durch die blofse Umänderung des Paarlings entstandenen nicht flüchtigen Körper werden in dem feinzertheilten Zustande, worin sie sich finden, durch den Wasserdampf und die Gasarten fortgeführt, und bei der Condensation des Wasserdampfes verdichtet. Diese nicht flüchtigen Körper destilliren nicht über, wie man bisher annahm, so wenig als der feinzertheilte Kohlenstoff bei der Kienrufsbrennerei.

Der umgeänderte Paarling macht die Hauptmasse der nicht flüchtigen Bestandtheile des Theers aus.

Bei der Umänderung und Zersetzung der Essigsäure entstehen: der Holzgeist, die Acetone, die leichten flüchtigen Oele des Holztheers, worunter die Kohlenwasserstoffe von der Formel: n (C_3H_2).

Die Furfurole zerfallen hierbei in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe von der Formel n (C_2H).

1 Aeq. Furfurol = Kohlenwasserstoff und 3 Aeq. Kohlensäure

$$C_{15}H_6O_6 \quad = \quad C_{12}H_6 \quad + \quad 3\ CO_2.$$

Aus dem Kreosot entsteht zuerst das Kapnomor, und zuletzt verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin u. s. w.

Die Menge dieser secundären Zersetzungsproducte des Holzes hängt nun von verschiedenen Verhältnissen und Umständen ab. Sie ist um so gröfser, 1) je höher die Temperatur der glühenden Wände ist; 2) je gröfser die Oberfläche der Cylinder im Vergleich zu der Masse des Holzes, das destillirt wird; 3) je länger die Cylinder sind, weil als-

dann der gröfsere Theil der gebildeten flüssigen Producte einen desto längeren Weg in dem glühenden Cylinder zurückzulegen hat, und desto mehr mit den glühenden Wänden in Berührung kommt.

Die Einrichtungen für die Verkohlung des Holzes in eisernen Cylindern müssen demnach verschieden seyn, je nach dem Zwecke, den man erreichen will. Sind Essigsäure, Kreosot, Theer oder Pech die Hauptproducte, so mufs man so viel wie möglich die secundären Zersetzungen durch die glühenden Wände zu vermindern suchen. Man mufs die Cylinder von kleinerer Länge und möglichst grofsem Durchmesser nehmen, die Temperatur nicht so hoch steigern, oder, mit anderen Worten, langsam destilliren. Die hierbei erzeugten brennbaren Gase haben aber nur eine geringe Leuchtkraft, da dieselben hauptsächlich nur aus Kohlenoxyd und Einfach-Kohlenwasserstoff bestehen.

Die Erzeugung von stark leuchtenden Gasen kann nur auf Unkosten der primitiven Zersetzungsproducte des Holzes geschehen. Man mufs diese, wie die Essigsäure sammt dem Paarling, die Furfurole, das Kreosot u. s. w., so viel wie möglich in Kohlenwasserstoffe von einem grofsen Gehalte an Kohlenstoff zu zersetzen suchen. Der Theorie nach müssen aus dem Kreosot, den Furfurolen, den flüchtigen Oelen und flüssigen Kohlenwasserstoffen von der Formel: n (C_3H_2), die aus der Zersetzung der Essigsäure entstehen, gasförmige Kohlenwasserstoffe von hohem Kohlenstoffgehalt sich bilden, und es scheint auch nach den Versuchen, die man in München angestellt hat, dafs in der practischen Durchführung keine allzu grofse Schwierigkeiten sich darbieten.

Die möglichst vollständige Zersetzung der genannten Körper in stark leuchtende Gase wird man erhalten, wenn man lange eiserne Cylinder, aber von kleinem Durchmesser nimmt, und dieselben mit dem Holz so rasch wie möglich bis

zum Glühen erhitzt. In diesem Falle wird auch die Zersetzung des Holzes, da die Menge desselben nicht grofs ist, in kurzer Zeit beendigt seyn.

Aus Versuchen im Grofsen müssen sich nun die richtigen Dimensionen der Zersetzungscylinder, sowie der Grad der Hitze, oder die Zeit, die zur Zersetzung nothwendig ist, ergeben.

Ueber den Thierschit;

von *Justus Liebig.*

Vor einiger Zeit erhielt ich von dem General-Conservator der wissenschaftlichen Sammlungen des Staates, Herrn Geheime-Rath Dr. Friedr. von Thiersch, ein Stück von einer cannelirten Säule von weifsem Marmor vom Parthenon, zum Behufe der chemischen Untersuchung eines Ueberzuges, womit die Säule an ihrer äufseren Oberfläche bedeckt war, hauptsächlich um die Frage zu entscheiden, ob die Säule mit einer noch bestimmbaren Farbe übermalt gewesen sey.

Der Ueberzug bildete eine etwa liniendicke Kruste von der Härte des Flufsspaths; unter dem Mikroscop erschien diese im Sonnenlichte glänzend, opalähnlich, als eine Zusammenhäufung von kleinen Wärzchen von concentrischem Gefüge, bei unbewaffnetem Auge uneben, von schmutzig-grauer Farbe, die ganze Oberfläche des Steins bedeckend.

Eine Portion der abgekratzten Kruste löste sich in Essigsäure mit Aufbrausen, diese Lösung enthielt aufser Kalk keine fremde Substanz; der gröfste Theil war in Essigsäure unlöslich, löste sich aber leicht mit geringem Rückstande in Salpetersäure.

Die salpetersaure Lösung gab mit Ammoniak einen schneeweifsen Niederschlag, unlöslich in Salmiak; nach Zusatz von essigsaurem Natron gab sie mit Silbersalzen und mit Bleisalzen einen weifsen Niederschlag. Dieses Verhalten deutete auf Oxalsäure, und es erwies die nähere Untersuchung, dafs in der That die Hauptmasse des für Farbe gehaltenen Ueberzugs der Säule aus krystallisirtem oxalsaurem Kalk bestand.

Ich habe den mittelst Ammoniak aus der salpetersauren Lösung erhaltenen Niederschlag mit einer Lösung von Kupferchlorid behandelt, wodurch er in ein feines bläuliches Pulver verwandelt wurde, während der Kalk in Lösung überging. Der Kupferniederschlag löste sich vollständig in Ammoniak, und nach Ausfällung des Kupfers aus dieser Lösung erhielt ich daraus beim Abdampfen eine schöne Krystallisation von oxalsaurem Ammoniak, welches beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sich ohne Schwärzung zu Kohlenoxydgas und Kohlensäure zersetzte, und aus welchem Oxalsäure mit allen ihren Eigenschaften dargestellt werden konnte, in hinreichender Menge, um, wenn diefs nöthig gewesen wäre, eine Analyse davon zu machen.

Dr. Sendtner, Adjunct der hiesigen botanischen Anstalt, welcher in Untersuchungen dieser Art sehr geübt ist, war nicht im Stande, weder in der Kruste, noch in dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstande eine organische Structur zu entdecken. Ich halte mich deshalb für berechtigt, diesen den Marmor bedeckenden Ueberzug, den man auf Kalksteinen wahrscheinlich noch häufiger finden wird, als eine Mineralspecies anzusehen; und da Sandall krystallisirten oxalsauren Kalk auf und zwischen metastatischen Kalkspathkrystallen aus Ungarn wahrgenommen hat, ohne denselben mineralogisch zu benennen, so macht es mir ein besonderes Vergnügen, den Namen eines Mannes damit in Verbindung zu bringen, der sich um die Kenntnifs des Alterthums so grofse und an-

erkannte Verdienste erworben hat und welcher die nächste Veranlassung zur Entdeckung des neuen Vorkommens gegeben hat.

Der Ursprung dieses oxalsauren Kalks kann wohl nicht zweifelhaft seyn; er stammt offenbar von Flechten her, die auf dem Kalkstein vegetirten, und ist ein Rückstand von einer Reihe von Generationen, welche Jahrhunderte lang auf einander folgten, bis die ganze Oberfläche des Steins in Folge des allmäligen Absterbens der früheren Vegetationen und der Verwesung der organischen Substanz mit dem in ihrem Organismus während des Lebensprocesses erzeugten und in den gegebenen Verhältnissen unverwesbaren oxalsauren Kalk so vollkommen bedeckt war, dafs neue Keime von Flechten keinen Boden von kohlensaurem Kalk mehr darauf vorfanden. Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand der Kruste verkohlte, in einer Glasröhre erhitzt, noch schwach; er enthielt noch Spuren von einer humusartigen Substanz, ohnstreitig der letzte, von dem gebildeten oxalsauren Kalk vor der gänzlichen Zerstörung geschützte Rest der früher darauf gewachsenen Flechten.

Beobachtung über das Phosphorsulfuret;

von Dr. *W. Wicke.*

Dafs Phosphor und Schwefel, unter Wasser erwärmt, zu einem liquid bleibenden Körper zusammenschmelzen, ist längst bekannt. Durch Anwendung bestimmter Aequivalentverhältnisse stellte Berzelius auf diese Weise zuerst die beiden, unter einander sehr ähnlichen liquiden Verbindungen dar, das Phosphorsulfuret, P^2S, und das unterphosphorige Sulfid, PS. Böttger bereitete nachher das erstere auf die Weise, dafs

er Phosphor mit einer Lösung von Kaliumsupersulfuret digerirte.

Ich habe gefunden, dafs Schwefel und Phosphor schon im starren Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur sich zu dem liquiden Sulfuret vereinigen. Legt man unter Wasser ein Stück Phosphor auf ein Stück Schwefel, so bemerkt man schon nach wenigen Stunden eine Veränderung der Oberfläche des letzteren, und allmälig fliefst die gebildete Verbindung in ölförmigen Tropfen herab. Hat man Phosphor und Schwefel im Verhältnifs wie im Phosphorsulfuret, d. h. im Gewichtsverhältnifs von 8 : 2 angewandt, so verschwinden sie beide vollständig und bilden das liquide, blafsgelbe Sulfuret mit all den Eigenschaften, die von ihm angegeben werden, zu denen nur noch die hinzuzufügen wäre, dafs es im directen Sonnenlicht augenblicklich unklar, im Dunkeln nachher wieder klar wird.

Wendet man den Schwefel im Ueberschufs an, so bildet sich eine Auflösung von Schwefel in Phosphorsulfuret, trübe gewöhnlich durch mechanisch eingemengten Schwefel. Durch längeres Schütteln mit verdünnter Kalilauge kann man sie klar und stark lichtbrechend erhalten. Bei längerer Aufbewahrung an einem kühlen Ort setzt sie dann Schwefel in guten Krystallen ab.

Nimmt man Schwefel und Phosphor im Verhältnifs wie im unterphosphorigen Sulfid, d. h. = 2 : 4, so bildet sich nicht dieses, sondern ebenfalls nur das Sulfuret, und es bleibt Schwefel frei.

Ueber Oxylizarinsäure (Purpurin);

von *H. Debus.*

In einer vor der Royal Society in London gelesenen und in diesen Annalen *) im Auszug mitgetheilten Abhandlung, hat Hr. Schunck einige Versuche beschrieben, die denselben zu der Vermuthung leiten, dafs der von mir unter dem Namen Oxylizarinsäure **) beschriebene und von andern Chemikern als Purpurin bezeichnete rothe Farbstoff der Krappwurzel ein Gemenge von Alizarin und einem harzartigen Körper sey. — Wie bekannt unterscheidet sich die Oxylizarinsäure aufser in Farbe und Zusammensetzung noch durch viel gröfsere Löslichkeit in heifser Alaunflüssigkeit von dem Alizarin.

Schunck giebt nun an, dafs ein Gemenge von Alizarin und dem Beta-Harz sich viel leichter in Alaunflüssigkeit auflöse, als jeder der Gemengtheile für sich, und dafs die violette Farbe der Alizarinlösungen durch etwas Beta-Harz in das characteristische Roth der Oxylizarinflüssigkeiten übergeführt werde. Daher glaubt derselbe, dafs die Oxylizarinsäure ein unreines Alizarin sey.

Die von mir untersuchte Oxylizarinsäure war sehr schön krystallisirt, und aus verschiedenen Sorten Krapp dargestellte Proben gaben bei der Analyse übereinstimmende Zahlen; dieselbe zeigte überhaupt alle die Eigenthümlichkeiten, die man von einer reinen Substanz erwarten darf. Beigemischtes Harz erschwert ferner die Krystallisation des Alizarins, während die Oxylizarinsäure sehr leicht in regelmäfsigen Formen erhalten wird. Obgleich also die oben erwähnte Vermuthung

*) Diese Annalen LXXXI, 336.

**) Diese Annalen LXV, 357.

wenig gerechtfertigt schien, so hielt ich es doch der Mühe werth, einige Versuche über diesen Punkt anzustellen. Nach Schunck soll, wenn man das Gemenge von Alizarin und Beta-Harz in Alkohol löst und zu der Lösung essigsaures Kupferoxyd zufügt, das Harz in Verbindung mit Kupferoxyd niederfallen, während das Alizarin aufgelöst bleibt.

Wenn die krystallisirte Oxylizarinsäure also aus Harz und Alizarin besteht, dann mufs man dieselbe durch essigsaures Kupferoxyd in diese Bestandtheile zerlegen können.

Eine Quantität Oxylizarinsäure wurde in Alkohol gelöst und zu der klaren Flüssigkeit ein Ueberschufs einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zugesetzt. Das Filtrat von dem erhaltenen dunkelbraunen Niederschlag enthielt weder Alizarin noch irgend andern Farbstoff. Der Niederschlag dagegen, der aus Beta-Harz und Kupferoxyd hätte bestehen müssen, gab nach sorgfältigem Auswaschen, Zersetzen mit Salzsäure und Lösen des ausgeschiedenen Farbstoffs in Weingeist, anstatt Harz wieder unveränderte Oxylizarinsäure. Ich erhielt den Farbstoff in dieser Weise sehr rein in schönen rothgelben Nadeln, die sich leicht in Alaunflüssigkeiten lösten, bei dem Erhitzen für sich zu einer rothgelben Flüssigkeit schmolzen, welche bei dem Erkalten zu langen concentrisch vereinigten Nadeln von der Farbe des rothen Blutlaugensalzes erstarrte.

0,427 Grm. des krystallisirten Farbstoffs verloren bei 100° 0,021 Grm. Wasser. Mithin enthalten 100 Theile :

4,9 Wasser.

Die Formel $C_{18}H_6O_6 + HO$ verlangt 5,2 pC. Wasser.

Dagegen enthält krystallisirtes Alizarin 18 pC. bei 100° entweichendes Wasser.

Die Existenz der Oxylizarinsäure unterliegt daher keinem Zweifel.

Ueber das Gehirn des Neugeborenen;

von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

In dem Januarheft dieser Annalen (1853) wurde eine gröfsere Reihe von in meinem Laboratorium ausgeführten Wasser- und Fettbestimmungen der verschiedenen Substanzen und Theile des Gehirns beim Erwachsenen und bei verschiedenen Thieren mitgetheilt, aber dabei auch das Bedauern ausgedrückt, dafs uns damals kein Gehirn eines menschlichen Fötus oder Neugeborenen zur vergleichenden Untersuchung vorlag.

Dieser Wunsch ist nun endlich durch die Güte des Hrn. Hofrath Elsässer in Stuttgart erfüllt worden, indem uns derselbe das Gehirn eines reifen, eben geborenen, aber unter der Geburt verstorbenen Knaben wohlverpackt und frisch zusandte. Die Untersuchung desselben, die mit der gröfstmöglichen Sorgfalt geschah, lieferte so merkwürdige und vom Gehirn des Erwachsenen so sehr abweichende Ergebnisse, dafs ich nicht säume, dieselben Ihnen mitzutheilen, um so mehr, als meines Wissens gar keine chemische Untersuchung über ein ganz junges Menschengehirn in der Literatur vorliegt.

Der Vergleichung halber finden sich die von Hauff und Walther aus zwei Gehirnen von Erwachsenen erhaltenen Zahlen nebenbei aufgeführt.

Es wurden gefunden :

A. Wasser in 100 Theilen (bei 120°):

	1. Beim Neugeborenen:	2. Beim Erwachsenen:
in der grauen Substanz	88,56	85,76
der Hemisphären	88,91	85,90
	89,21	86,38
	89,12	86,64
im Corpus callosum	89,48	70,60
	89,49	70,61
	89,79	70,68
im Corpus striatum	88,04	79,84
	88,35	80,36
im Thalamus opticus	87,73	78,26
	87,40	79,28
	87,03	76,34.

B. Fett in 100 Theilen:

	Beim Neugeborenen:	Beim Erwachsenen:
in der grauen Substanz	3,82	4,84
der Hemisphären	3,81	4,84
	3,63	4,86
	3,51	4,75
im Corpus callosum	3,85	15,41
	3,70	15,37
	3,78	15,32
im Corpus striatum	4,57	10,31
	4,30	10,37
	4,53	9,30
im Thalamus opticus	4,74	8,69
	4,00	7,73.

Auf den ersten Blick ergeben sich aus vorstehenden Zahlen die aufserordentlichen Verschiedenheiten zwischen dem Gehirne des Neugeborenen und des Erwachsenen, denen bekanntlich auch physikalische Differenzen parallel gehen.

1. Während früher von uns gezeigt worden, dafs die weifse Substanz des Balkens um 10 bis 14 pC. (beim Erwachsenen) wasserärmer ist als die graue Rindensubstanz, ist die *Balkensubstanz beim Neugeborenen eben so wasserreich als die graue.* Es ist demnach der Unterschied beider Substanzen wenigstens in Betreff des Wassergehaltes beim Neugeborenen und beim Fötus noch nicht vorhanden.

2. Während im Erwachsenen die weifse Substanz um 10 und mehr Procent fettreicher ist als die graue, findet sich *beim Neugeborenen auch die Fettmenge beider Substanzen identisch.*

3. Während im Gehirn des Erwachsenen die *verschiedenen Gehirntheile* (z. B. der Sehhügel, der Streifenhügel) sowohl im Wasser- als Fettgehalt sehr bedeutende Unterschiede zeigen, eine Thatsache, die auch schon v. Bibra aufgefallen ist und die in den Untersuchungen der Herren Hauff und Walther sich vielfältigst bemerklich machte, finden wir *beim Neugeborenen* in beiden Beziehungen *fast keine Differenzen*, wenigstens im vorliegenden Fall und in den genannten Gehirntheilen.

Der Wassergehalt ist schon in der grauen Substanz des Erwachsenen merklich höher als der des Normalblutes, dagegen in seiner weifsen Substanz geringer; beim Neugeborenen aber kommt in *beiden* Substanzen eine weit gröfsere, ganz überraschende Durchtränkung mit Feuchtigkeit vor, der wohl auch einer gröfseren Feuchtigkeit seiner übrigen Organe und Gewebe parallel geht. Der gröfsere Wassergehalt des Gehirns kann hier also jedenfalls nicht aus einem gröfseren Blutreichthum erklärt werden. Mit dem Heranwachsen des Menschen verliert das Gehirn ganz bedeutend an Wasser und bereichert sich ungefähr in demselben Mafse mit Fett.

Wr haben keinen Grund, in dem eben beschriebenen Gehirne eines todtgeborenen Kindes eine irgend bedeutendere pathologische Veränderung vorauszusetzen, wenigstens ergab die Section nichts dergleichen. Aber selbst als pathologischen Fall gedacht hätten die genannten Ergebnisse sicher ein grofses Interesse. Doch wird die nächste Gelegenheit zur Wiederholung unserer Analyse benutzt werden, um die mitgetheilten Zahlen über diesen Zweifel zu erheben. Ueberdiefs werden wir dann auch das Rückenmark und die Substanz gröfserer Nerven in den Kreis unserer Untersuchungen ziehen.

Zum Schlusse füge ich zwei Analysen von *Fischgehirnen* (vom Karpfen und Weifsfisch) bei, die von Hauff und Walther bei ihrer ersten Arbeit angestellt worden sind; es wurde dabei etwa die Hälfte des ganzen, hier so sehr kleinen Gehirns untersucht, und darin gefunden:

im ersten Gehirn	79,69	pC.	Wasser
	10,28	„	Fett
im zweiten Gehirn	82,85	„	Wasser
	9,99	„	Fett.

Ueber die rothe Färbung des Chinins durch Ferrocyankalium;

von *A. Vogel.*

Vor einiger Zeit habe ich eine neue Reaction auf schwefelsaures Chinin angegeben, welche darin besteht, dafs eine schwefelsaure Chininlösung mit Chlorwasser vermengt auf Zusatz einer concentrirten Ferrocyankaliumlösung eine

tief dunkelrothe Färbung annimmt *). In der neuesten Auflage seiner analytischen Chemie 1852 theilt Fresenius in einer Anmerkung mit, dafs er diese Reaction nicht bestätigt gefunden habe. Es war mir diefs um so auffallender, da dieselbe in Liebig's Jahresbericht angeführt wird und aufserdem der Versuch in Vorlesungen und bei practischen Uebungen sehr häufig wiederholt wurde, ohne jemals zu mifslingen. Obgleich daher von der Richtigkeit meiner Angabe überzeugt, habe ich doch den Gegenstand wieder aufgenommen, um die Verhältnisse kennen zu lernen, welche allenfalls das Mifslingen der Reaction veranlassen könnten. In der Meinung, dafs vielleicht in dem Chinin selbst der Fehler liege, habe ich mehrere aus verschiedenen Quellen bezogene Chininsorten untersucht, allein bei allen die Reaction erhalten. Es mufste demnach der Grund in der Ausführung des Versuchs selbst gesucht werden. Durch eine Reihe von Versuchen hat sich gezeigt, dafs, wie vorauszusehen war, in der Constitution der anzuwendenden Reagentien, des Chlorwassers und des Ferrocyankaliums, ein Hindernifs des Gelingens gegeben ist. Das Chlorwasser mufs nothwendigerweise concentrirt, am besten frisch bereitet, und frei von Salzsäure seyn. Wenn die Ferrocyankaliumlösung nicht durch Auflösen in der Wärme concentrirt ist, so erscheint die rothe Färbung später, kann ader sogleich und auch mit einer verdünnteren Ferrocyankaliumlösung durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak erhalten werden. Auch auf die Quantität der beiden Reagentien kömmt es an. Von dem Chlorwasser darf eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge, von der Ferrocyankaliumlösung dagegen mufs ein grofser Ueberschufs genommen werden, wenn man es nicht vorzieht, einen Tropfen Ammoniak hin-

---

*) Diese Annalen LXXIII, 221.

zuzufügen. Ferner bemerke ich, dafs eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Chinin der weingeistigen defshalb vorzuziehen ist, weil die weingeistige, wenn nicht genug Chlorwasser vorhanden ist, die concentrirte Ferrocyankaliumlösung fällt und dadurch das Entstehen der rothen Färbung erschwert wird. Es braucht kaum angeführt zu werden, dafs die Reagentien in der angegebenen Ordnung angewendet werden müssen, da in einer anderen Reihe durchaus keine Reaction zum Vorschein kommt. Ich gebe nun in dem Folgenden den Gang, wie diese Reaction auch von dem Ungeübtesten unter allen Umständen erhalten wird. Man bringt schwefelsaures Chinin in eine Proberöhre und übergiefst es mit Wasser, so dafs ein grofser Theil der Krystalle ungelöst bleibt. Von dieser Flüssigkeit, die man, um da schwefelsaure Chinin schwebend zu erhalten, umschüttelt, giefst man einige Tropfen auf ein Uhrglas und setzt nun so viel Chlorwasser hinzu, dafs eine klare, etwas gelblich gefärbte Lösung entsteht. (Die Menge des anzuwendenden Chlorwassers hängt von seiner Concentration und der Quantität des Chininsalzes ab.) Zu dieser chlorhaltigen Chininlösung wird hierauf fein gepulvertes Ferrocyankalium gebracht, bis es sich hellrosenroth färbt. Die hellrothe Farbe geht bald und besonders schnell, wenn noch etwas mehr von dem gepulverten Ferrocyankalium zugesetzt wird, ins tief dunkelrothe über. Durch dieses Verfahren ist das Mifslingen der Reaction völlig beseitigt und es läfst sich in solcher Weise der Versuch eben so leicht und sicher ausführen, als die bekannten Reactionen auf Strychnin mit Chromsäure oder Bleihyperoxyd und Schwefelsäure.

Ueber Kynurensäure;

von *J. Liebig.*

Bei Gelegenheit der Versuche, welche Herr Prof. Bischoff über den Harnstoffgehalt des Hundeharns anstellte, wurde der Harn des Hundes sehr häufig auf einen Gehalt an Harnsäure untersucht, ohne dafs man jemals im Stande, war nur Spuren davon zu entdecken.

In diesen Versuchen setzte sich aus dem Harn von manchen Tagen, und diefs nur selten, ein Niederschlag ab, der sich schwer seiner Feinheit wegen abfiltriren liefs, und es hat sich ergeben, dafs dieser Absatz gröfstentheils aus einer neuen, bis dahin unbekannten Säure bestand, die ich, um ihren Ursprung anzudeuten, Kynurensäure nennen will.

Wenn man den unreinen gefärbten Absatz aus dem Hundeharn in Kalkwasser löst, mit Wasser verdünnt, erwärmt und dann Salzsäure zusetzt, so scheidet sich die Kynurensäure in sehr feinen ungefärbten Nadeln aus, welche im trockenen Zustande sehr locker seidenglänzend sind und blaues Lackmuspapier röthen. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich diese Säure als Pulver ab; in einer Glasröhre erhitzt schmilzt die Kynurensäure zu einem braunen Liquidum, welches bei fortdauernder Einwirkung der Wärme unter Zurücklassung von einer Spur Kohle vollständig sublimirt. Das Sublimat ist weifs, seidenartig glänzend, krystallinisch; es ist in Alkohol leicht löslich und durch diese Löslichkeit von der ursprünglichen Säure verschieden. Die Kynurensäure läfst sich leicht von der Harnsäure durch ihre Löslichkeit in Salzsäure unterscheiden; der Niederschlag, der durch Salzsäure in alkalischen Lösungen der Säure entsteht, verschwindet bei Zusatz von einem Ueberschufs derselben. In siedender Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich die

Kynurensäure leicht, in letzterer ohne sichtbare Zeichen von Veränderung; die heifs gesättigten Lösungen erstarren nach dem Erkalten zu einem Brei von kurzen, sehr glänzenden Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Kynurensäure in der Kälte ohne Veränderung auf; beim Erwärmen tritt eine leichte Bräunung ein und es bewirkt jetzt Zusatz von Wasser einen schön citrongelben, amorphen Niederschlag, der zuweilen mit Krystallen von unveränderter Säure gemengt ist. Die Kynurensäure löst sich leicht in ätzenden und in der Wärme in kohlensauren Alkalien, in Kalk- und Barytwasser auf; bei hinreichender Menge verschwindet alle alkalische Reaction. Beim Verdampfen dieser Lösungen erhält man wohlkrystallisirte Salze; das Kalksalz bildet sternförmig vereinigte kurze harte Nadeln, das Barytsalz federfahnenförmig vereinigte perlmutterglänzende Blättchen, beide Salze sind im Wasser schwerlöslich. Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken weifsen, in der Hitze nicht löslichen Niederschlag. Die Kynurensäure ist in Alkohol und Aether nicht löslich.

Ich habe die geringe Menge, die mir zu Gebote stand, zur Analyse nicht opfern wollen, indem mir die Bekanntschaft mit der Zusammensetzung bei einem Körper, der nur selten und nur in geringer Menge im Harn vorzukommen scheint, weniger wichtig erschien, als das Vorkommen an sich und die Eigenschaften, an denen er wieder zu erkennen ist. Nach den Versuchen, welche ich auf einen Stickstoffgehalt angestellt habe, enthält diese Säure keinen Stickstoff, oder so wenig, dafs die kleinen Mengen, die ich dazu verwenden konnte, zu einer deutlichen Reaction nicht hinreichten.

Analyse eines vanadinhaltigen Eisensteins.

Dieser Eisenstein dient zur Eisengewinnung auf der im Braunschweig'schen zwischen Alfeld und Einbeck gelegenen Carlshütte. Er kommt auf einem Lager zu Eschwege ganz in der Nähe der Hütte vor. Er ist ein sehr kleinkörniges Bohnerz. Die Analyse wurde von Dr. A. Müller gemacht, mit abgesiebten, gewaschenen Körnchen. Sie gab folgende Zusammensetzung *):

Eisenoxyd	67,8
Thonerde	8,5
Kalkerde	2,8
Talkerde	0,8
Manganoxydul	0,7
Kali	0,3
Wasser	10,3
Kieselsäure	7,9
Phosphorsäure	2,3
Arseniksäure	0,1
Vanadinsäure	0,1
Chrom, Molybdän, Kupfer	Spuren
	101,6.

Bei der Reduction im Kohlentiegel gab er einen wohlgeflossenen Regulus, 48,8 Procent vom Gewicht des Eisensteins betragend. Sein spec. Gewicht war 7,088.

Das aus diesem Eisenstein auf der Hütte gewonnene Roheisen enthält: Vanadin, Chrom, Molybdän, Arsenik,

*) Aus dessen Dissertation: Analysen der auf der Carlshütte verschmolzenen Eisensteine, des daraus gewonnenen Eisens und der Schlacken. Göttingen 1852.

Phosphor, Silicium, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und Kohlenstoff.

Das aus dem Roheisen durch den gewöhnlichen Frischprocefs dargestellte Stabeisen ist in der Regel sehr gut und aufserordentlich zähe, obgleich es noch Spuren der obigen Körper, besonders aber sicher nachweisbar Vanadin enthält, welches überhaupt, soweit die Erfahrung bis jetzt geht, die Beschaffenheit des Stabeisens nicht zu verschlechtern, sondern eher zu verbessern scheint.

In der bei der Stabeisengewinnung gebildeten Frischschlacke war es in viel kleinerer Menge als im Stabeisen enthalten. Sie enthielt über 3 Procent Phosphorsäure und 0,7 Procent Arseniksäure.

W.

Ausgegeben den 16. April 1853.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVI. Bandes zweites Heft.

Ueber Verbesserungen im Titrirverfahren;

von Dr. *Mohr* in Coblenz.

Meine Bemühungen, dem Titrirverfahren und insbesondere der Alkalimetrie eine gröſsere Vollkommenheit und Schärfe zu geben, betreffen theils die Apparate, theils die Methoden.

Von den Apparaten hat bis jetzt die Gay-Lussac'sche Burette die meiste Anwendung gefunden und sich überall verbreitet. Dieses vortreffliche Instrument hat jedoch gewisse Mängel, welche von demselben in seiner jetzigen Gestalt untrennbar sind, und welche sich bei jedem Gebrauche desselben fühlbar machen.

Zunächst ist es schwer, das Instrument genau bis an 0 zu füllen, indem man aus einer gröſseren Flasche ausgieſst, und schwerlich auf das erste Mal gerade die richtige Höhe trifft. Man hat zu viel eingegossen und muſs etwas ausgieſsen. Während man aber die Burette neigt, verliert man das Ablesen, und gieſst leicht zuviel oder zu wenig aus. Im ersten Falle muſs man Flüssigkeit hinzufügen, im zweiten Falle das Ausgieſsen nach Gutdünken wiederholen. Erst mit

einiger Mühe erreicht man mit der Probeflüssigkeit den Anfangspunkt der Theilstriche.

Während des Versuches bleibt die Burette geneigt und indem man sie mit ihrer Ausflufsöffnung über dem Probirglase hält, kann man letzteres schütteln und die Arbeit fortsetzen. Wenn aber die Erscheinung erst nach einiger Zeit eintritt, wie das Absetzen des Chlorsilbers, oder wenn man dazwischen erhitzen mufs, wie bei der Titrirung kohlensaurer Alkalien, des Traubenzuckers etc., so mufs man die Burette zurücklaufen lassen und aufrichten. Beim Fortsetzen des Versuchs ist es nun schwierig, sogleich mit einem einzigen Tropfen anzufangen, und war man nahe an dem Sättigungspunkt, so kann durch starkes Einfliefsen dieser Punkt überschritten werden, und die ganze Operation verloren gehen.

Ein anderer Nachtheil ist der, dafs man während des Giefsens die Quantität der verbrauchten Flüssigkeit nicht ablesen kann. Diefs ist besonders wichtig bei Wiederholung desselben Versuchs. Gesetzt, man habe bei einem ersten Versuche 32,3 Cubikcentimeter verbraucht, so kann man bei der Wiederholung ohne Weiteres 32 CC. zusetzen, und die letzten 0,3 CC. mit der gröfsten Aufmerksamkeit hinzutröpfeln. Bei der geneigten Lage der Burette ist aber das Ausgiefsen von genau 32 CC. ganz unthunlich, da man nicht sehen kann, wie viel ausgeflossen ist, theils weil die Theilstriche die Oberfläche des Wassers unter Winkeln schneiden, theils auch weil während des Giefsens die dünne Röhre gefüllt ist, während des Messens aber leer seyn mufs.

Ich habe nun gesucht, diese Uebelstände in der einfachsten und sichersten Art zu vermeiden, und den Apparaten eine solche Gestalt zu geben, dafs möglichst Viele sich dieselben darstellen können, ohne in der Glasblasekunst grofse Uebung zu haben, was bei den Gay-Lussac'schen Buretten nicht ganz der Fall ist.

Nach mehreren Versuchen, Ventile und gläserne Hähne anzuwenden, habe ich von diesen Mitteln abgestanden. Die Operation geht mit Hähnen sehr leicht und sicher, allein ich konnte mir keine so gut schliefsende verschaffen, dafs ich die Röhren mit Probeflüssigkeit von einem Versuche zum andern stehen lassen konnte. Die Hähne von Geisler in Bonn sind ausgezeichnet; sie schliefsen wasser- und luftdicht für lange Zeit, allein bei Anwendung krystallisirbarer Körper, wie von Kleesäure und Aetznatron, bildete sich um die Lilie des Hahns immer eine Efflorescenz, die Lilie hob sich etwas in ihrem Rohre und Tropfen kamen durch. Es gelang mir, den theueren gläsernen Hahn durch eine Vorrichtung zu ersetzen, welche jeder ohne alle Kunstfertigkeit herstellen kann, welche jede beliebige Zeit absolut luft- und wasserdicht schliefst, welche sich durch einen Händedruck beliebig öffnen läfst, und welche endlich beinahe nichts kostet. Es ist diefs ein kleines Stückchen vulcanisirter Kautschuckröhre, die durch eine Klammer aus Messingdraht geschlossen wird. Die Enden dieser Klammer, welche ich *Quetschhahn* nenne, sind nach den entgegengesetzten Seiten unter rechten Winkeln umgebogen und mit Druckplättchen versehen, so dafs wenn man gegen die beiden Enden drückt, sich die Klammer öffnet und nach Willkür einen einzigen Tropfen oder einen vollen Strahl durchläfst. Das Princip der Art des Oeffnens ist auch bei den Platinzangen angewendet, die man bei Löthrohrversuchen gebraucht. Wenn man sie nicht anrührt, so sind sie geschlossen und nur beim Drucke öffnen sie sich. Das Mafsrohr ist eine gerade, möglichst calibrische und in 5tel oder 10tel CC. getheilte Glasröhre, welche unten etwas verengt ist, um in die Kautschuckröhre zu passen. Ein kleines Stückchen Glasröhre bildet den Ausflufs unter dem Quetschhahn. Diese Vorrichtung dürfte im chemischen Laboratorium wegen ihrer Einfachheit und Unzerstörbarkeit vielfache An-

wendung finden. Man kann sie bei den Zündlampen statt des Hahnes gebrauchen, bei Gasometern, um das Gas zu reguliren, wobei man durch ein zwischengelegtes Keilchen von Holz auch einen beständigen Durchgang veranlassen kann; zum Abfliefsenlassen von Wasser in Kühlgeräthschaften, zum Abfliefsenlassen durch Heber, an deren äufserem Ende der Quetschhahn sich befindet, bei Aetznatron, Ammoniak, Schwefelsäure, Salzsäure, Analysenproben u. dgl. Eine zweischenkliche Heberröhre in eine gefüllte Flasche gestellt, verwandelt diese gleichsam in eine mit einem gläsernen Hahn versehene Flasche. Eine Flasche mit Schwefelsäure bleibt im Zapfen, wenn man die Röhre gefüllt darinnen stecken läfst, und man kann jeder Zeit kleine und grofse Mengen Schwefelsäure aus dem Ballon nehmen. Der Quetschhahn hat den Vorzug, nicht nachzutröpfeln, denn er schliefst sich von selbst, wenn man ihn losläfst.

Die mit dem Quetschhahn versehene Mefsröhre befindet sich an einem beliebigen Stative senkrecht angebracht, dafs man ihr jede Höhe geben kann. Beim Gebrauche füllt man die Röhre bis über den 0 Punkt mit der Probeflüssigkeit, öffnet den Quetschhahn einen Augenblick ganz, um die Luft aus der Ausflufsröhre zu verdrängen, und läfst jetzt genau bis an 0 ablaufen. Zu diesem Zwecke bringt man das Auge auf die Höhe von 0, fafst den Quetschhahn zwischen Daumen und Zeigefinger der rechten Hand und drückt leise. Man sieht jetzt oben die Flüssigkeit langsam sinken; sobald die nach unten gerichtete Concavität der Flüssigkeit den Theilstrich, wie der Kreis eine Tangente, berührt, läfst man den Hahn los, und im selben Augenblick steht auch die Flüssigkeit stille, und bleibt wochenlang bei 0 stehen, wenn man von oben die Verdunstung verhütet. Die Probirröhre ist jetzt normal gefüllt, und man geht zum Versuche über, welches im Sitzen geschieht, während man das Anfüllen der Röhre im Stehen besorgt.

Man hat nun die gewogene Substanz in einem passenden Glase und läfst durch Drücken des Quetschhahns die Flüssigkeit hinzutreten. Man hat beide Hände zur Disposition, denn läfst man den Hahn los, so ist er von selbst geschlossen. Man kann also die Operation des Titrirens beliebig fortführen. Man kann unterbrechen, die Flüssigkeit erwärmen, beim Lichte besehen, schütteln, ohne durch die Burette behindert zu seyn. Man kann jeden Augenblick die Menge der verbrauchten Flüssigkeit ablesen, und bei Wiederholungen sogleich nahe an die Grenze der zuerst gefundenen Menge gehen, um die Operation dann tropfenweise zu Ende zu bringen. Diese Anfliefsburette ist zu allen Probeflüssigkeiten anzuwenden, mit Ausnahme des übermangansauren Kalis. Dieses wird durch das kurze Stück der Kautschuckröhre zersetzt und dadurch in seiner Mischung verändert. Bei diesem Körper bediene ich mich einer nach Art des Stechhebers oben und unten eingezogenen Glasröhre, welche von unten an bis zu $\frac{3}{4}$ ihrer Länge in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ CC. graduirt ist. Da man bei diesem Reagenz die Erscheinung augenblicklich sieht, und ein Erwärmen gar nicht vorkommen kann, so ist man in wenigen Minuten mit jeder Operation fertig, und so lange kann man die Saugburette in der Hand halten. Es läfst sich dieser compendiöse Apparat bei allen Titrirungen bequem anwenden, welche augenblicklich die Wirkung zeigen. Ueber seine zweckmäfsige Form werde ich an einer andern Stelle das Nöthige mittheilen.

Bei weitem die wichtigste Anwendung der Titrirmethode in der Chemie findet bei der Alkalimetrie statt, und der Weg dazu ist erfolgreich von Gay-Lussac und Decroizilles eingeschlagen. Es fehlte dieser Methode wegen der unsicheren Wirkung der doppelt-kohlensauren Alkalien die nöthige Schärfe, und die Urprobenflüssigkeit wurde aus einem in seiner Zusammensetzung nicht überall gleichen und nicht

leicht zu controlirenden Stoffe, dem Schwefelsäurehydrat dargestellt.

Ich habe nun gesucht, einen solchen Körper zu finden, welcher im trockenen Zustande eine immer gleiche Zusammensetzung hat, und aus dem man durch eine einzige Wägung im Stande ist, eine sich immer gleiche Probeflüssigkeit herzustellen. Ich glaube, eine solche in der mit 3 At. Wasser krystallisirten Kleesäure gefunden zu haben. Die Gründe für die Wahl sind folgende. Die krystallisirte Kleesäure ist an der Luft unveränderlich, sie verwittert nicht und zerfliefst nicht. Die feuchte Kleesäure trocknet an der Luft zu dieser Verbindung aus, und die in der Wärme getrocknete zieht bis dahin Wasser an. Man hat also, wenn die Säure einmal richtig dargestellt ist, keine Befürchtung einer Veränderung zu hegen.

Die Kleesäure ist nicht flüchtig, und ihre Lösung hält sich, ohne zu schimmeln, unbestimmt lange. Andere feste Säuren, wie Weinsäure und Citronensäure, sind dem Verderben in der Lösung ausgesetzt. Die Kleesäure ist stark sauer und ihre Wirkung auf das Lackmuspapier fast so intensiv, wie die der Schwefelsäure selbst. Die Lösung der Kleesäure, welche ich anwende, hat für alle Alkalien dieselbe Stärke, nämlich 1 Atomgewicht zu 1 Liter gelöst. Diese jetzt allgemein angenommene gleichbleibende Stärke der Probeflüssigkeiten rührt, wie ich glaube, ursprünglich von John Joseph Griffin in Glasgow (jetzt in London) her, welcher sich sehr erfolgreich mit der Alkalimetrie beschäftigt hat. Es werden demnach 63 Grm. krystallisirte Kleesäure in die Literflasche gebracht, diese $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser gefüllt, und durch Umschütteln die Lösung bewirkt, sodann die Flasche bei 14° R. scharf bis an die Marke im Halse gefüllt und dann noch einmal innig gemischt.

Dieser sauren Urflüssigkeit mufs eine alkalische entgegengestellt werden, welche ihr ganz gleichwerthig ist, d. h., welche die saure Flüssigkeit zu gleichem Volum accurat sättigt.

Als eine solche Flüssigkeit habe ich anfänglich und lange Zeit Ammoniak angewendet, allein die Flüchtigkeit dieses Alkalis ist ein wesentliches Hindernifs seiner Anwendbarkeit. Bei jedem Oeffnen der Flasche, so wie besonders beim Eingiefsen in die Burette oder Probirröhre, reifst sich Ammoniak los, was man schon durch den Geruch wahrnimmt. Noch zuverlässiger bemerkt man diefs, wenn man eine Flasche längere Zeit im Gebrauch gehabt und öfter geöffnet hat, wo dann eine gröfsere Menge des Ammoniaks als ein gleiches Volum zum Sättigen der Säure nothwendig ist. Dadurch wird die Anwendung des Ammoniaks ganz unsicher, und ich habe dasselbe ungern, wegen der Leichtigkeit, womit es rein und kohlensäurefrei dargestellt wird, verlassen. An der Stelle des Ammoniaks habe ich Aetznatron angewendet. Man macht diesem Alkali gerne den Vorwurf, dafs es leicht Kohlensäure anziehe. Allein das Ammoniak zieht auch Kohlensäure an, nur sieht man das kohlensaure Ammoniak nicht effloresciren, weil es beim Eintrocknen sich verflüchtigt. Um jedoch auch das Anziehen von Kohlensäure durch das Aetznatron zu verhindern, habe ich eine einfache Vorrichtung construirt, welche diesem Zwecke vollkommen entspricht. Es ist unmöglich, eine Flasche so zu verschliefsen, dafs nicht bei eintretendem Temperatur- und Barometerwechsel Luft in die Flasche ein- und austrete. Statt zu versuchen, diefs ganz zu verhindern, was unmöglich ist, lasse ich die Luft frei in die Flasche eintreten, lege ihr aber einen Körper in den Weg, welcher die darin enthaltene Kohlensäure vollständig absorbirt. Ich verschliefse die Flasche durch einen Korkstopfen, in welchen eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre eingesteckt ist. Dieselbe

ist jedoch statt mit Chlorcalcium mit einem fein geriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt. Diese Röhre ist nach aufsen mit einem dünnen Glasröhrchen ganz offen. Die innere Luft kann sich so mit der äufseren ins Gleichgewicht setzen, ohne dafs eine Spur Kohlensäure hinzutritt, weil dieselbe bei der nothwendig sehr langsamen Bewegung vollständig absorbirt wird. Ich bewahre so nicht nur die Probeflüssigkeit, sondern auch meinen Vorrath an Aetzkali, Aetznatron, Kalkwasser, Barytwasser. Eine Flasche Barytwasser, welche schon ½ Jahr so offen dasteht, hat noch nicht das dünnste Häutchen gezogen, oder die Wände mit einem weifsen Anflug besetzt. Bei der Aetznatron-Probeflüssigkeit ist es von besonderer Wichtigkeit, jede Spur von Kohlensäure fern zu halten, weil dadurch das plötzliche Umschlagen der rothen Farbe der Lackmustinktur ins Blaue, und somit die Schärfe der Analyse beeinträchtigt wird.

Das Aetznatron wird nun so titrirt, dafs beim Mischen desselben mit einem gleichen Volum der Probekleesäure der letzte Tropfen Natron die Farbe aus Roth in Blau verwandelt. Diefs gelingt jedesmal durch einen einzigen Tropfen, wenn keine Kohlensäure in dem Gemische vorhanden ist.

Beim Titriren kohlensaurer Alkalien verfahre ich nun in der folgenden Art.

Ich wäge von dem geglühten und wasserleeren Alkali $\frac{1}{10}$ Atomgew. in Grammen ab, also von Soda 5,32 Grm., von Potasche 6,92 Grm. Da die Probeflüssigkeit in 1000 CC. ein Atomgew. Kleesäure enthält, so würden 100 CC. dieser Flüssigkeit genau $\frac{1}{10}$ Atomgew. eines jeden Alkalis genau sättigen. Das Alkali bringe ich mit etwas Lackmustinctur in eine kleine Kochflasche und lasse einen Strahl Probeflüssigkeit hinzu, welche das Alkali unter Aufbrausen zersetzt. Die Farbe geht allmälig aus Blau in Violett über, und das Aufbrausen wird schwächer.

Ich bringe nun die Flüssigkeit zum Kochen und lasse noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden ist; dann lasse ich noch Probesäure im Ueberschufs bis zu den nächsten vollen 5 oder 10 CC. hinzu. Das Alkali ist nun entschieden übersättigt, durch Kochen, Schütteln und Hineinblasen und zuletzt Ansaugen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Der Sättigungspunkt des Alkalis ist jetzt um 2 bis 5 CC. überschritten, und diefs mufs genau bestimmt werden. Ich fülle jetzt eine in $\frac{1}{10}$ CC. getheilte Handpipette bis an den Nullpunkt mit Probenatron, und lasse dasselbe tropfenweise in die rothe Alkaliflüssigkeit fallen, indem diese immer umgeschwenkt wird. Die Farbe geht jetzt rasch aus hellroth in violett, und dann plötzlich in klares Blau über. Man liest jetzt die verbrauchten Cubikcentimeter Aetznatron ab, zieht sie von den verbrauchten CC. Probesäure ab, und der Rest giebt ohne weiteres die Procente an chemisch reinem kohlensaurem Alkali. Das Resultat ist, wenn die Instrumente richtig sind, so genau, als die Kleesäure, auf der Alles beruht, die richtige Zusammensetzung $C_2O_3 + 3$ Aq. hatte, und dessen kann man sich vorher versichern.

Es ist nicht möglich, durch die Säure allein den Sättigungspunkt zu treffen, weil sich bis zum letzten Augenblicke Kohlensäure entwickelt. Eine bereits roth gefärbte Flüssigkeit läfst sich durch Zerstörung des doppelt-kohlensauren Alkalis wieder blau kochen. Man würde viel mehr Mühe haben, zwischen jedem Säurezusatz zu kochen und zu probiren, als wenn man den Sättigungspunkt einmal entschieden überschreitet, die Kohlensäure ganz wegtreibt, und dann mit dem gleichwerthigen Natron rückwärts titrirt.

Bei einem Versuche mit 2 Grm. trockenem kohlensaurem Natron wurden in der Sectionssitzung zu Wiesbaden 2,003 Grm. kohlensaures Natron heraustitrirt.

Hat man kohlensäurefreie Alkalien oder Oxyde, so kann man direct mit der Säure bis zum Rothwerden der Lackmustinctur gehen. So kann man trotz des entstehenden Niederschlages Zinkoxyd, gebrannten Kalk, reine Magnesia, Kalkwasser, Barytwasser ohne weiteres quantitativ bestimmen und zwar mit grofser Schärfe und Schnelligkeit, weil die vielen Zufälligkeiten einer analytischen Operation mit Fällen, Auswaschen, Trocknen und Glühen ausgeschlossen bleiben.

Statt dafs man das Alkali im Atomgewichte nimmt, kann man auch jede beliebige Menge desselben abwägen, und mit Tabellen den Werth desselben aus der Titrirung berechnen. Diese Tabellen sind einfach die Producte aus dem 1000sten Theil des Atomgewichtes mit den ganzen Zahlen 1 bis 9. Denn da die Probeflüssigkeit im Liter 1 Atomgewicht enthält, so enthält 1 CC. gerade $\frac{1}{1000}$ Atomgewicht.

1 Liter Probeflüssigkeit sättigt 1 Atomgew. = 53,2 Grm. wasserleeres kohlensaures Natron; 1 CC. sättigt also 0,0532 Grm., und die Tafel hat also die folgende Gestalt:

Verbrauchte Probeflüssigkeit	Wasserleeres kohlensaures Natron	Wasserleere Essigsäure	Essigäther
1	0,0532	0,051	0,088
2	0,1064	0,102	0,176
3	0,1596	0,153	0,264
4	0,2128	0,204	0,352
etc.	etc.		

Jede Berechnung ist nur eine Addition im Sinne der zuerst von Poggendorff eingeführten Tafeln.

Will man den Ammoniakgehalt eines Salzes titriren, so destillirt man dasselbe mit Wasser und überschüssigem Aetzkalk in eine mit Lackmustinctur roth gefärbte gemessene Menge von Probesäure, etwa 200 bis 300 CC. Diese Säure mufs während der Destillation roth bleiben. Wenn sie alles über-

gehende Ammoniak verschluckt hat, titrirt man den nicht gesättigten Theil der Säure mit Probenatron zurück, zieht die Cubikcentimeter des Natrons von denen der Kleesäure ab, und berechnet das Resultat nach den Tabellen. Diese Operation ist schon anderweitig empfohlen worden, allein in der vorliegenden Form ist sie viel schärfer, weil man die Kleesäure viel besser wägen und in richtiger Zusammensetzung haben kann, als die sonst angewendete Schwefelsäure oder gar die halb flüchtige Salzsäure.

Die Acidimetrie ist noch einfacher, weil dabei keine Kohlensäure interveniren kann. Man versetzt die gewogene Menge Säure mit Lackmustinctur zum Lichtrothen, und titrirt sie mit Aetznatron blau. Die verwendeten Cubikcentimeter berechnet man nach den Tabellen, wenn man von der Säure nicht gerade das Gewicht von $\frac{1}{10}$ Atom genommen hat. Ich habe in dieser Art eine vortreffliche directe Analyse der zusammengesetzten Aetherarten gefunden. Es solle z. B. Essigäther analysirt werden, welcher Weingeist und Schwefeläther enthalten kann. Man wägt den Aether ab und versetzt ihn mit Lackmustinctur, wobei man sieht, ob er freie Säure enthält. Diese titrirt man mit Probenatron blau und bemerkt die verbrauchten Cubikcentimeter, oder wenn es nicht auf Bestimmung der Säure ankommt, giebt man von nun an einen bestimmten Ueberschufs von Probenatron hinzu. Da man das Atomgewicht des Aethers kennt, so kann man die zur Zersetzung nöthige Menge Aetznatron voraus wissen, und nimmt davon etwas mehr als nothwendig wäre, wenn der Aether chemisch rein wäre. Das Atom Essigäther, aus welchem 1 Atom Essigsäure entstehen kann, wiegt 88.

8,8 Essigäther sind äquivalent mit 100 CC. Probenatron,
und 4,4 Essigäther „ „ „ 50 CC. „

Ich wäge also 4,4 oder 8,8 Grm. des zu prüfenden Essigäthers ab, bringe ihn ohne Verlust in ein starkes Glas,

füge dazu 60 oder 120 CC. Probenatron, verschliefse das Glas mit einem guten Kork luftdicht und verbinde den Kork mit einer starken Schleife. Das Glas wird nun an einen warmen Ort gestellt, oder in Wasser gelegt, welches allmälig zum Kochen erhitzt wird. Nach einer halben Stunde ist der Aether vollständig zersetzt und die Flüssigkeit noch blau. Ich titrire nun mit der Probesäure den nicht gesättigten Theil des Probenatrons. Wenn z. B. 120 CC. Probenatron zugekommen sind, und nach der Zersetzung des Essigäthers nur 29,5 CC. Probesäure zum Rothfärben des Gemenges verbraucht wurden, so sind bereits 120 — 29,5 = 90,5 CC. Probenatron durch den Essigäther gesättigt gewesen, denn ohne diefs hätte ich 120 CC. Probesäure verbrauchen müssen. Der Essigäther enthält also 90,5 pC. wasserleeren, chemisch reinen Essigäther, wenn dazu 8,8 Grm. in Arbeit genommen waren. Statt solche Flüssigkeiten abzuwägen, bestimme ich das spec. Gewicht derselben und messe sie dann mit der Pipette ab. Das absolute Gewicht ist gleich den genommenen Cubikcentimetern multiplicirt mit dem spec. Gewicht. Gesetzt der Essigäther habe das spec. Gewicht 0,89, so wiegen 5 CC. desselben 5 . 0,89 = 4,45 Grm. Diefs ist namentlich bei Wiederholungen viel angenehmer als das Wägen, welches bei flüchtigen Flüssigkeiten mit Verlust verbunden ist. Nach einer anderen von mir versuchten und ganz gelungenen Methode bestimme ich zugleich das absolute und spec. Gewicht der zu analysirenden Menge Flüssigkeit, und zwar ohne Gefahr von Verdunstung und Verlust. Eine 10 CC. Pipette, welche bis zu einem Striche mit destillirtem Wasser von 14° R. gefüllt davon genau 10 Grm. fafst, versehe ich mit einem einfachen Schlusse aus vulcanisirtem Kautschuck. Die Pipette hat unten eine weitere Röhre und oben einen engen Hals, in welchem der Strich ist. Ueber die enge Röhre schiebe ich ein dreiseitiges Metallblättchen mit einem Loche

in der Mitte, welches auf der Anschwellung der Pipette sitzen bleibt. An den drei Enden der Blättchen werden messingene Elastiques befestigt, welche unten wieder ein gleichgrofses Metallblättchen tragen, auf dem ein Stückchen Kautschuck angebracht ist. Dieser Apparat ist auf einer guten Wage tarirt. Er hängt an einer Schlinge.

Ich sauge nun die Flüssigkeit an, lasse bis an den Strich auslaufen, und spanne die Elastiques unter den Ausflufs der Pipette und lasse sie nun anziehen. Die Spitze der Pipette drückt sich durch den Zug der Elastiques in das Kautschuck, und ein vollständiger Schlufs findet statt. Ich wäge dann genau den Inhalt der tarirten Pipette mit Grammen aus. Die erhaltene Zahl drückt das absolute Gewicht in Grammen, und das specifische für Wasser = 10 aus. Man hat also das Komma eine Stelle links zu setzen, um das spec. Gewicht für Wasser = 1 zu haben.

Die Pipette bringe ich dann über das Glas, worin die Probe gemacht werden soll und lasse sie darin ablaufen, wobei kein Verlust stattfinden kann, da die Pipette oben durch den Zeigefinger, unten durch Kautschuck geschlossen ist. Die Pipette läuft einfach ab, ohne dafs sie ausgespült wird, weil sie auch auf Ablauf (écoulement) graduirt ist.

Eine andere Methode, Säuren zu titriren, besteht in der Anwendung eines chlorsilberhaltigen Ammoniaks. Die Erscheinung ist gerade wie bei der vortrefflichen Titrirmethode Liebig's bei Blausäure; die Flüssigkeit bleibt klar und im letzten Momente der Sättigung findet eine Trübung durch ausgeschiedenes Chlorsilber statt.

Das chlorsilberhaltige Ammoniak ist genau auf die Probekleesäure titrirt, so dafs bei gleichen Volumen der letzte Tropfen Säure eine bleibende Trübung veranlafst. In jedem Falle mufs die Säure zum Ammoniak, und nicht umgekehrt, gefügt werden, weil sonst von vornherein ein Niederschlag

entstehen würde, der sich erst bei bedeutender Uebersättigung mit Ammoniak lösen würde. Das Probeammoniak stellt man sich so dar, dafs man etwa 170 CC. flüssiges Ammoniak von 0,96 sp. G. in eine Literflasche bringt, und darin etwas frisch bereitetes und noch feuchtes Chlorsilber auflöst, dann die Literflasche bis an den Strich mit destillirtem Wasser von 14° R. anfüllt. Es mufs jetzt geprüft werden, indem es noch etwas zu stark ist. Man saugt 10 CC. heraus und bringt sie in eine sehr klare Flasche, dann läfst man aus der in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Pipette die Probekleesäure hineinfallen, indem man gegen Ende damit tropfenweise vorgeht und zwischen jedem Tropfen umschüttelt, um zu sehen, ob die örtlich entstandene Trübung sich im Ganzen wieder löst. Um diefs deutlich zu sehen, mufs die Flasche sehr klar und rein seyn, und einen ganz schwarzen Hintergrund haben. Man legt defshalb ein schwarzes Papier unter oder hält die Flasche gegen eine dunkle Stelle im Zimmer, etwa gegen den Schatten unter einem Tische. Man kann die bleibende Trübung auf 1 Tropfen genau sehen. War das Ammoniak zu stark, so hat man aufser den ersten 10 CC. Säure noch einige Zehntel CC. mehr Säure verbraucht.

So viel man im Ganzen verbraucht hat, so viel mufs das übrige Ammoniak für jede 10 CC. durch Verdünnung mit Wasser werden.

Gesetzt man hätte 1000 CC. Ammoniak gemischt, und davon 10 CC. zur rechten Probe genommen, so dafs also noch 990 CC. übrig bleiben. Es fand sich nun, dafs zu 10 CC. Ammoniak gerade 11 CC. Probesäure genommen werden müssen. Es müssen also 10 CC. Ammoniak zu 11 CC. verdünnt werden, wenn sie sich zu gleichen Volumina gerade sättigen sollen; es müssen also zu den 990 CC. Ammoniak noch 99 CC. Wasser zugefügt werden.

Das Chlorsilberammoniak bewahre ich in gut schliefsenden Glasflaschen mit Glasstöpsel. Es wird immer nur mit Pipetten angesaugt, und darf nicht in Buretten eingegossen werden.

Die Anwendung dieser Methoden auf die einzelnen, in der Technik und Chemie vorkommenden Körper, so wie die Beschreibung der Art und Weise, wie es mir gelungen ist, sehr genau getheilte Röhren darzustellen und vorhandene nach ihrem richtigen Inhalt zu corrigiren, mufs ich mir an einer andern Stelle mitzutheilen vorbehalten.

Ueber Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilidsäure;

von Dr. *B. W. Gerland.*

Mit dem Namen Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilidsäure sind drei aus verschiedenen Verbindungen und auf verschiedenem Wege dargestellte *isomere* Säuren von der empirischen Zusammensetzung : $HO . C_{14}H_6NO_3$ belegt worden, über die mehrfach die Vermuthung ausgesprochen ist, dafs sie ungeachtet mehrerer Abweichungen in den Angaben über ihre Eigenschaften identisch seyn möchten. In der That scheint das chemische Verhalten der Anthranilsäure Fritzsche's, vor allem die leichte Zerlegbarkeit derselben durch Kali in Anilin und Kohlensäure, der Ansicht günstig zu seyn, dafs sie eine der Carbamidsäure analoge Zusammensetzung habe, und die wahre Carbanilidsäure sey :

$$\text{Carbamidsäure}\quad HO\,.\left\{\begin{matrix}CO\,;\;H_2N\\CO_2\end{matrix}\right.$$

$$\text{Carbanilidsäure}\quad HO\,.\left\{\begin{matrix}CO\,;\;\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N\\CO_2.\end{matrix}\right.$$

Wenn man mit Kolbe die Benzoësäure als das Oxyd des zusammengesetzten Radicals $(C_{12}H_5)^\frown C_2$ und die Nitrobenzoësäure nach der rationellen Formel: $HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,\ O_3$ zusammengesetzt betrachtet, so läfst sich die Umwandlung der Nitrobenzoësäure durch Schwefelwasserstoff in Benzaminsäure am einfachsten durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,O_3}_{\text{Nitrobenzoësäure.}}+6\,HS=\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,O_3}_{\text{Benzaminsäure.}}+6S+4HO$$

Der Zersetzungsprocefs würde ein ganz normaler und der nämliche seyn, worauf z. B. die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin beruht, ohne dafs dabei eine weitere Aenderung in der Gruppirung der Moleküle und der Verbindungsweise der näheren Bestandtheile erfolgt. Die Benzaminsäure würde demnach, wie diefs von Kolbe*) schon früher ausgesprochen ist, eine wahre Benzoësäure seyn, in deren Radical Amid 1 Aeq. Wasserstoff substituirt.

Wäre dagegen die Benzaminsäure identisch mit der Anthranilsäure (Carbanilidsäure), so würde offenbar die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitrobenzoësäure eine andere, tiefer eingreifende Zersetzung veranlassen:

$$\underbrace{HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,O_3}_{\text{Nitrobenzoësäure.}}+6\,HS=\underbrace{HO\,.\left\{\begin{matrix}CO\,;\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N\\CO_2\end{matrix}\right.}_{\text{Anthranilsäure.}}+6\,S+4\,HO$$

Man wird leicht die Ueberzeugung gewinnen, dafs diese letztere Interpretation von beiden die weniger wahrscheinliche

*) Diese Annalen LXXVI, 64 und 65.

ist, und dafs, wie hieraus von selbst folgt, die Anthranilsäure und Benzaminsäure nur isomer, aber nicht identisch sind.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich auf den Rath und unter der Leitung des Prof. Kolbe eine vergleichende Untersuchung beider Säuren unternommen, deren Resultate ich im Nachfolgenden darlegen werde.

Die Anthranilsäure wurde genau nach der von Liebig*) vorgeschriebenen Methode dargestellt und in langen farblosen, glänzenden Krystallen erhalten. 0,2888 Grm. der bei 100° getrockneten Säure, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,651 Grm. CO_2 und 0,1275 Grm. HO, 61,47 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff entsprechend, während die Formel $C_{14}H_7NO_4$ 61,3 pC. C und 5,1 pC. H verlangt.

Die Benzaminsäure, nach der von Zinin**) angegebenen Methode bereitet und gereinigt, konnte niemals in so schönen regelmäfsigen Krystallen erhalten werden, wie die Anthranilsäure. Die aus dem rohen benzaminsauren Ammoniak durch Essigsäure gefällte Verbindung setzt sich auch nach wiederholtem Auflösen in heifsem Wasser und Behandlung mit Thierkohle immer in kleinen Warzen von undeutlich krystallinischer Textur ab, die nach dem Trocknen ein amorphes Pulver darstellen. Um mich von der Reinheit der Säure zu überzeugen, habe ich sie mit Kupferoxyd verbrannt und dabei folgende Zahlen erhalten : 0,1813 Grm. lieferten 0,4079 Grm. CO_2 und 0,0887 Grm. HO. Diefs entspricht einem Procentgehalt von 61,35 C und 5,43 H. Aus der Formel : $C_{14}H_7NO_4$ berechnet sich 61,3 pC. C und 5,1 pC. H.

Die Salze der Benzaminsäure und Anthranilsäure zeigen im Allgemeinen eine ziemliche Aehnlichkeit, oder wenigstens

---

*) Diese Annalen XXXIX, 91.

**) Journal f. pract. Chem. XXXVI, 93.

keine sehr in die Augen fallende Abweichung. Ein sehr wesentlicher Unterschied documentirt sich jedoch in dem verschiedenen Verhalten der beiden Säuren beim Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat. Es ist bekannt, wie leicht die Anthranilsäure schon bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat in Kohlensäure und Anilin zerfällt. Durch wiederholte vergleichende Versuche habe ich mich überzeugt, dafs die Benzaminsäure unter jenen Verhältnissen bei einer Temperatur, wo die Anthranilsäure reichliche Mengen von Anilin ausgiebt, unverändert bleibt, und dafs bei allmälig gesteigerter Hitze Dämpfe von brenzlichem Geruch entweichen, die reich an Ammoniak sind, aber keine Spur von Anilin enthalten. Erst wenn die Temperatur des erhitzten Gemenges von Benzaminsäure und Kalihydrat der Glühhitze nahe gekommen ist, und in Folge dessen eine tiefer eingreifende Zersetzung Statt gefunden hat, lassen sich unter den Destillationsproducten kleine Mengen von Anilin entdecken.

Obschon diese Thatsachen hinlänglich darthun, dafs die Anthranilsäure und Benzaminsäure zwei verschiedene Säuren sind, so habe ich doch nicht unterlassen, noch nach andern Beweisen zu suchen, welche diefs vollends aufser Zweifel stellen. — Es liegt vor Allem nahe, zu vermuthen, dafs wenn die rationelle Zusammensetzung jener beiden Säuren den Formeln:

$$\underbrace{HO\ .\ \left\{\begin{matrix} CO\ ;\ \begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \\ CO_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anthranilsäure}} \quad \text{und} \quad \underbrace{HO\ .\ \left(C_{12}\ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} {}^\frown C_2\ ,\ O_3}_{\text{Benzaminsäure}}$$

entspricht, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf dieselben verschiedene Zersetzungsproducte liefern müsse, dafs nämlich die Anthranilsäure durch NO_3 in Kohlensäure und Phenylsäure

$$\left(HO\ .\ \left\{\begin{matrix} CO\ ;\ \begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \\ CO_2 \end{matrix}\right\} N + NO_3 = 2\,CO_2 + HO\,.\,C_{12}H_5O + 2\,N + HO\right)$$

zerlegt werde, während die Benzaminsäure möglicher Weise in einen Körper von der Zusammensetzung :

$$HO \, . \, (C_{12} {H_4 \atop O} \} \frown C_2, \, O_3,$$

d. i. Benzoësäure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff substituirt ist, übergeht

$$HO \, . \, (C_{12} {H_4 \atop H_2N} \} \frown C_2, \, O_3 + NO_3 = HO \, . \, (C_{12} {H_4 \atop O} \} \frown C_2, \, O_3 + 2N + 2HO.$$

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben zwar jene Voraussetzung nicht in allen Punkten bestätigt, jedoch zu nicht minder interessanten Resultaten geführt. Die Ergebnisse derselben sind folgende :

Salpetrige Säure, aus arseniger Säure und Salpetersäure bereitet, bewirkt in einer verdünnten wässerigen Lösung der Anthranilsäure die Entwickelung von Stickgas, ohne Beimengung von Kohlensäure, und die Flüssigkeit bleibt dabei vollkommen klar. Wird das Einleiten des salpetrigsauren Gases unterbrochen, sobald die Entwickelung der Stickstoffbläschen aufhört, und alsdann die Lösung durch Abdampfen concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Netzwerk von kleinen farblosen Nadeln, welche durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind. Der so erhaltene Körper ist eine starke Säure, in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich.

0,3306 Grm. derselben bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,7305 Grm. Kohlensäure und 0,1293 Grm. Wasser.

0,1934 Grm. der umkrystallisirten Substanz lieferten 0,4277 Grm. Kohlensäure und 0,073 Grm. Wasser.

Sie erwies sich als stickstofffrei. Jene Zahlen entsprechen der Zusammensetzung der Salicylsäure :

	berechnet	gefunden	
C_{14}	60,87	60,26	60,38
H_6	4,35	4,35	4,20
O_6	34,78	35,39	35,42.

Das chemische Verhalten dieser Säure entspricht aufserdem in jeder Beziehung dem der Salicylsäure. Sie ist bei langsamem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig. Bei rascher Destillation, besonders nach Zusatz von Kalihydrat zerfällt sie in Kohlensäure und Phenylsäure. Die wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchlorid ebenfalls die für die Salicylsäure characteristische violette Färbung.

Die Anthranilsäure wird demnach durch salpetrige Säure unter Aufnahme von Sauerstoff gerade auf in Stickstoff, Wasser und Salicylsäure *) verwandelt : $HO \cdot C_{14}H_6NO_3 + NO_3$

*) Obiger Versuch bestätigt die bereits von Hofmann (diese Annalen LXXV, 361) ausgesprochene Vermuthung. Diese neue Bildungsweise der Salicylsäure in Verbindung mit ihrer leichten Zersetzbarkeit in Kohlensäure und Phenylsäure führt zu einer neuen Ansicht über ihre chemische Constitution. Es wird dadurch einiger Maafsen wahrscheinlich, dafs sie eine der Aethyloxydkohlensäure analoge Zusammensetzung habe :

$\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}$ (Aethyloxydkohlensäure) $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}$ (Salicylsäure)

und demnach Phenyloxyd unter ihren näheren Bestandtheilen schon fertig gebildet enthalte. Die Umsetzung der Anthranilsäure in Salicylsäure durch NO_3 würde alsdann durch folgende Gleichung auszudrücken seyn :

$$\underbrace{HO \cdot \left\{\begin{matrix} CO \, ; \, \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N \\ CO_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Anthranilsäure.}} + NO_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}}_{\text{Salicylsäure.}} + 2\,N + HO$$

Wenn, wie zu erwarten steht, Phenyloxydhydrat und Chlorkohlenoxydgas, chlorkohlensaures Phenyloxyd : $C_{12}H_5O \cdot \left\{\begin{matrix} COCl \\ CO_2 \end{matrix}\right.$ geben, letzteres durch Ammoniak in carbaminsaures Phenyloxyd = $C_{12}H_5O \cdot \left\{\begin{matrix} CO \, ; \, H_2N \\ CO_2 \end{matrix}\right.$ übergeht, und dieses durch Behandeln mit Kali-

$= HO \cdot C_{14}H_5O_5 + 2 N + HO$. Länger fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure bewirkt eine weitere Zersetzung der Salicylsäure, daran erkennbar, dafs die Flüssigkeit die angeführte Reaction mit Eisenchlorid bald nicht mehr zeigt. Es scheint dabei eine neue Säure zu entstehen, welche beim Erkalten der concentrirten heifsen Flüssigkeit leicht krystallisirt. Aus Gaultheriaöl bereitete reine Salicylsäure zeigte ein gleiches Verhalten.

Wird die Benzaminsäure in wässeriger Lösung auf gleiche Weise mit salpetriger Säure behandelt, so beobachtet man augenblicklich unter Entwickelung kohlensäurefreien Stickgases eine rothe Färbung der Flüssigkeit und die Ausscheidung eines rothen amorphen Niederschlags. Unterbricht man den Gasstrom, sobald die Entbindung von Stickgas nachläfst, so erscheint die über dem rothen Körper stehende Lösung fast farblos; Eisenchlorid bringt mit derselben weder jetzt noch zu irgend einer Periode der Zersetzung die mindeste violette Färbung hervor. Es ist überhaupt auf keine Weise gelungen, aus der Benzaminsäure eine Spur Salicylsäure zu gewinnen.

Der abfiltrirte Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein amorphes, scharlachrothes Pulver dar. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich, wird aber von fixen und kohlensauren Alkalien zu einer rothen Flüssigkeit leicht gelöst, woraus Säuren den Körper unverändert wieder niederschlagen. Beim Kochen desselben mit Wasser backt er zu einer harzartigen Masse zusammen.

---

lauge Salicylsäure liefert, so dürfte die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Salicylsäure kaum mehr in Zweifel zu ziehen seyn. Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Phenylsaures Kali wird, wie es scheint, durch Kohlensäuregas nicht in salicylsaures Kali verwandelt.

H. Kolbe.

Es ist mir leider nicht gelungen, diese rothe Säure von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die Analysen derselben variirten im Kohlenstoffgehalt von 58,0 bis 59,8 pC. und im Wasserstoffgehalt von 3,9 bis 3,4 pC. Noch gröfsere Abweichung zeigten die durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd oder essigsaurem Bleioxyd gewonnenen braunen Niederschläge von verschiedener Darstellung. So schwankte der Silberoxydgehalt des Silbersalzes zwischen 42,9 und 51,5 pC., der Bleioxydgehalt im Bleisalze von 38 bis 49 pC.

Concentrirte Säuren lösen jenen Körper, und lassen ihn nach Zusatz von Wasser unverändert wieder fallen. — Wirkt salpetrige Säure längere Zeit auf die in Wasser vertheilte rothe Substanz ein, so erfolgt eine vollständige Lösung derselben, und die dann widerlich bitter schmeckende Flüssigkeit erscheint rothbraun gefärbt. Nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz scheiden sich schöne. gelbe Krystalle einer neuen Säure aus, deren Kalisalz durch Alkohol und Aether als goldgelbe Schüppchen gefällt wird (binitrophenylsaures Kali?). Rauchende Salpetersäure verwandelt die Benzaminsäure beim Kochen in Pikrinsalpetersäure, wie ihr chemisches Verhalten und die Analyse der krystallisirten Säure auswies.

0,4353 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5078 Grm. Kohlensäure und 0,076 Grm. Wasser, = 31,8 pC. C (ber. 31,4) und 1,3 pC. H (ber. 1,3).

0,2867 Grm. des bei 100° getrockneten Kalisalzes gaben 0,0893 Grm. schwefelsaures Kali = 17,0 pC. KO (ber. 17,6 pC.).

Wenngleich es nicht gelungen ist, die Benzaminsäure durch salpetrige Säure in die Säure : $HO \,.\, \left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\O\end{matrix}\right\}\frown C_2, O_3$ zu verwandeln, so liefern obige Versuche doch einen unwider-

legbaren Beweis dafür, dafs die Anthranilsäure und Benzaminsäure bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene Säuren sind. Ob die durch Einwirkung von NO_5 auf Benzaminsäure erhaltene rothe Verbindung — offenbar ein Gemenge verschiedener Substanzen — nicht die gesuchte Säure enthält, lasse ich dahin gestellt seyn. Die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung scheint darin zu liegen, dafs sich neben derselben gleichzeitig andere NO_4 haltende Substitutionsproducte bilden.

Die weitere vergleichende Untersuchung der Benzaminsäure und Anthranilsäure hat noch zu einigen anderen Ergebnissen geführt, die, wenn sie auch in Bezug auf die obige Frage ohne Bedeutung sind, doch einer kurzen Erwähnung verdienen. Beide Säuren besitzen nämlich eine bemerkenswerthe Neigung, mit Schwefelsäure und Salpetersäure sich zu eigenthümlichen, leicht und schön krystallisirbaren Doppelsäuren zu vereinigen.

Uebergiefst man trockene Benzaminsäure mit englischer Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse und man erhält eine klare, wenig gefärbte saure Flüssigkeit, welche bis zum Kochen erhitzt werden kann, ohne dafs sie sich zersetzt. Erst nach längerem Kochen fängt sie allmälig an sich zu schwärzen und ohne weitere Gasentwickelung schweflige Säure auszugeben. Jene Auflösung der Benzaminsäure in Schwefelsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Netzwerk von diamantglänzenden, wenig gefärbten Nadeln, die ohne Anwendung von Thierkohle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Alkohol leicht farblos erhalten werden können. Sie erhalten sich an der Luft unverändert; ihre wässerige Lösung besitzt einen intensiv süfsen Geschmack.

0,2797 Grm. der trockenen Säure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4335 Grm. Kohlensäure und 0,1238 Grm. Wasser.

0,271 Grm gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,2817 Grm. Platinsalz.

0,5114 Grm. mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali in einer Röhre geglüht, gaben 0,30 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnen sich folgende Zahlen :

	berechnet	gefunden
C_{14}	41,2	42,3
H_{10}	4,9	4,9
N	6,8	6,5
O_{10}	39,2	38,0
S	7,9	8,3
	100,0	100,0.

Die Zusammensetzung der Doppelsäure läfst sich demnach am einfachsten durch die Formel : $2\,HO\,.\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6NO_3\\ SO_3\end{matrix}\right. + 2$ aq. ausdrücken. Die Abweichung der gefundenen von den berechneten Zahlen erklärt sich leicht dadurch, dafs die Verbindung beim Umkrystallisiren, namentlich aus Wasser, eine partielle Zersetzung erleidet in Schwefelsäure und Benzaminsäure. Wie lose die letzteren in der Doppelsäure überhaupt gebunden sind, zeigt sich besonders in ihrem Verhalten gegen Basen. Die wässerige Lösung derselben mit Kalilauge neutralisirt, liefert beim Abdampfen benzaminsaures und schwefelsaures Kali. Durch Kochen der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt bildet sich unter Entbindung von Kohlensäure unlöslicher schwefelsaurer Baryt und benzaminsaurer Baryt. Dieselbe Zersetzung bewirkt kohlensaures Bleioxyd und selbst Chlorbarium beim Kochen. Es ist daher nicht gelungen, irgend ein Salz der Doppelsäure darzustellen.

Auch in Salpetersäure (die von salpetriger Säure frei seyn mufs) löst sich die Benzaminsäure in der Wärme ohne Gasentwickelung auf, und beim Erkalten scheidet sich eine

jener ähnliche Doppelsäure in kleinen Schüppchen aus. Um dieselbe rein zu erhalten, wird die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade verdampft und der Rückstand wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet alsdann glänzende Blättchen, die sich an der Luft unverändert erhalten, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung, mit Schwefelsäure und Eisenvitriol versetzt, giebt die Reaction der Salpetersäure.

0,425 Grm. derselben mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6495 Grm. Kohlensäure und 0,1656 Grm. Wasser = 41,7 pC. C und 4,3 pC. H. Die Formel : $2\,HO\,.\left\{\begin{matrix}C_{14}H_6NO_3\\NO_5\end{matrix}\right.$ verlangt 42,0 pC. C und 4,0 pC. H. Gegen Basen zeigt sie das nämliche Verhalten, wie die vorige Säure.

Die Anthranilsäure verbindet sich mit Schwefelsäure und Salpetersäure ebenfalls leicht zu Doppelsäuren, welche in ihrem Aeufseren und chemischen Verhalten mit denen der Benzaminsäure die gröfste Aehnlichkeit besitzen. Die Anthranilsäure verhält sich jedoch gegen Schwefelsäure in so fern verschieden, als sie beim Erhitzen damit unter lebhafter Kohlensäuregasentwickelung zerlegt wird, wobei wahrscheinlich Sulfanilidsäure entsteht.

Es blieb noch übrig, zu untersuchen, in welcher Beziehung die von Chancel *) entdeckte, Carbanilidsäure genannte Säure zu der Anthranilsäure und Benzaminsäure steht. Nach Chancel bildet sich dieselbe durch Zersetzung des aus dem Nitrobenzamid gewonnenen Carbanilamids mit Kalihydrat; sie ist demnach wie die Benzaminsäure ein Abkömmling der Benzoësäure. Betrachtet man die Benzoësäure als das Oxyd des

---

*) Compt. rend. de l'acad. T. XXVIII, p. 422; Compt. rend. des trav. de Chim. par Gerhardt et Laurent 1849, p. 185.

gepaarten Radicals : $(C_{12}H_5)^\frown C_2$, nämlich als : $HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2$
so läfst sich die Zusammensetzung des Nitrobenzamids
einfachsten durch die rationelle Formel :

$$\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix} \right.$$

ausdrücken. Das durch Einwirkung von Schwefelammo
daraus hervorgehende Carbanilamid steht offenbar hinsicht
seiner Bildungsweise und Zusammensetzung zum Nitrobenza
in ähnlichem Verhältnifs, wie die Benzaminsäure zur Ni
benzoësäure, und ist demnach der rationellen Formel :

$$\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix} \right.$$

entsprechend zusammengesetzt zu betrachten, d. i. als Be
amid : $(C_{12}H_5)^\frown C_2$, $\left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix} \right.$, in dessen Radical ein A
Wasserstoff durch Amid substituirt ist. Diese Betrachtun
weise erklärt zugleich, wefshalb das Carbanilamid durch E
wirkung von Kalihydrat im ersten Stadium der Zersetzung
die Hälfte seines Stickstoffgehaltes in Form von Ammo
ausgiebt :

$$\underbrace{\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix} \right.}_{\text{Carbanilamid.}} + KO . HO = \underbrace{KO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, O_3}_{\text{Carbanilids. Kali.}} + H$$

Die Carbanilidsäure müfste dieser Betrachtungsweise
mäfs mit der Benzaminsäure identisch seyn, was folge
Zusammenstellung der Derivate der Benzoësäure am be
veranschaulicht :

Benzoësäure	$HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$.	Benzoësäure	$HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2$, O
Nitrobenzoë-säure	$HO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, O_3$.	Nitro-benzoës.	$HO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2$,
Nitroben-zoëäther	$C_4H_5O . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, O_3$.		
Nitrobenzamid	$\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2N. \end{matrix} \right.$		
Carbanilamid	$\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2N. \end{matrix} \right.$		
Carbanilid-säure (Benzaminsäure)	$HO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, O_3$.	Benza-mins.	$HO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2$,

Meine mit der nach der Vorschrift von Chancel sorgfältig bereiteten Carbanilidsäure angestellten vergleichenden Versuche haben obige Voraussetzung vollkommen bestätigt. Ihr Verhalten beim Glühen mit Kalihydrat, wobei sie nicht, wie Chancel angiebt, gerade auf in Kohlensäure und Anilin zerfällt, sondern eine reichliche Menge Ammoniak ausgiebt und erst zuletzt, wenn totale Zerstörung und Schwärzung der Masse eintritt, eine kleine Menge Anilin liefert, ferner ihre Zersetzung durch salpetrige Säure, so wie ihr Verhalten gegen heifse concentrirte Schwefelsäure, stimmen so vollständig mit den bei der Benzaminsäure beobachteten Metamorphosen überein, dafs man beide nothwendig für identisch halten mufs. — Die einzige Verschiedenheit, welche ich wahrnahm, bestand darin, dafs die nach Chancel's Methode dargestellte Carbanilidsäure in grofsen Krystallen anschiefst, welche sich unter der Mutterlauge klar und durchsichtig erhalten, aber beim Trocknen zwischen Fliefspapier mit Beibehaltung ihrer Form und Härte undurchsichtig werden, wogegen die Benzaminsäure sich aus ihrer heifsen wässerigen Lösung immer in Form kleiner Warzen und Dendriten absetzt, die nach dem Trocknen ein amorphes Pulver darstellen.

Es ist mir indefs gelungen, die Benzaminsäure eben so wie die Carbanilidsäure krystallisirt zu erhalten, nämlich dadurch, dafs ich sie mit Kalilauge zur Trockne verdampfte und aus dem wieder gelösten Salz durch Essigsäure fällte. Umgekehrt krystallisirt die Chancel'sche Säure aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Essigsäure in jenen Warzen und Dendriten der Benzaminsäure.

Die Resultate der obigen Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1) Die Anthranilsäure Fritzsche's ist die wahre Carbanilidsäure, der Carbaminsäure analog zusammengesetzt.

2) Die Anthranilsäure ist verschieden von der Benzaminsäure und der von Chancel mit dem Namen Carbanilidsäure belegten Säure.

3) Die Benzaminsäure und Chancel's Carbanilidsäure sind identisch.

4) Die Anthranilsäure wird durch salpetrige Säure vollständig in Salicylsäure verwandelt.

Ueber chemische Verwandtschaft;

von Dr. *H. Debus*.

II.

Die Materie als Object der sinnlichen Wahrnehmung erscheint in zwei grofsen Verhältnissen. Entweder *als* das Bewegliche im Raume, abgesehen von allen andern Eigenthümlichkeiten derselben, finden wir sie in gröfseren oder kleineren Massen, den unendlichen Raum nach Gesetzen durchkreisend, die von Kepler entdeckt und von Newton erkannt sind; oder es treten uns ihre specifischen Eigenschaften als Farbe, Härte etc. etc. entgegen und die herrschende Vernunft sucht dieselben zu begreifen. Beide Klassen von Erscheinungen umfafst die allgemeine Naturlehre.

Fassen wir eine bestimmte Materie als Gegenstand der Erfahrung ins Auge, so finden wir an derselben verschiedene Eigenschaften; entweder läfst dieselbe den Lichtstrahl durch sich hindurch, oder wirft denselben total zurück, sie folgt dem Magneten oder wird von letzterm abgestofsen; sie hat Schwere, Härte und Undurchdringlichkeit. Diese Eigenschaften lassen sich auf Ursachen zurückführen, und die Ursachen, für

welche wir keinen weiteren Grund angeben können, die eben defshalb an sich selbst für uns unbegreiflich werden, nennt man Kräfte. Solche Kräfte, indem dieselben Grundkräfte sind, denken wir uns in einer gegebenen Substanz in einer bestimmten Verbindungsweise, und eben durch diese letztere sind die besonderen Eigenschaften eines Körpers gegeben. Die Zahl dieser Grundkräfte, sowie die Gesetze, nach denen dieselben in gegebener Substanz zusammengepaart sind, ist für uns ein Räthsel und wird es auch höchst wahrscheinlich bleiben. So erscheint denn Materie als die Quelle von Kraft und als der Angriffspunkt von Kraft. Die Anordnung der Kräfte in einem Körper, insofern dieselben im Gleichgewichtszustand sind, wird für ewig dieselbe bleiben, wenn nicht äufsere Ursachen einen störenden Einflufs ausüben. Die Veränderungen, welche an einer Substanz in dieser Weise hervorgebracht werden, sind entweder physikalisch oder chemisch. Die chemischen Erscheinungen sind im Gegensatz zu den physikalischen hauptsächlich dadurch characterisirt, dafs in denselben eine *bleibende Veränderung* der Eigenschaften der Materie, sowie der Beziehungen, in denen die Grundkräfte derselben zu einander stehen, oder eine sogenannte Stoffverwandlung hervorgebracht wird. Chemische Erscheinungen zerfallen in zwei Klassen, je nachdem dabei das Gewicht der Materie ungeändert bleibt, oder verändert wird. Zu der ersten Art gehört der Uebergang in eine andere allotropische oder isomerische Modification, und zu der zweiten die Fälle, wo eine Substanz sich in zwei oder mehrere neue spaltet, oder sich mit einem andern Körper zu einer chemischen Verbindung vereinigt. Als die Ursache solcher Veränderungen der Materie wird die chemische Verwandtschaftskraft angesehen. Der chemische Zustand eines Körpers kann nun unter verschiedenen Umständen geändert werden. Stofs (Knallquecksilber), Wärme (Quecksilberoxyd), Licht (Chlor

und Wasserstoff, Jodwasserstoff), Electricität, und Berührung mit Körpern, deren Theilchen sich im Zustand der Ruhe oder Bewegung befinden (Hefe und Zucker, Wasserstoffsuperoxyd und Braunstein), bringen chemische Umwandlungen hervor. Es ist vielleicht nicht zu gewagt, wenn man sagt, dafs ein Körper fast von so viel verschiedenen Ursachen zu chemischer Verwandlung angeregt werden kann, als es verschiedene physikalische Kraftäufserungen der Materie giebt. Es scheint auffallend, dafs eine Kraft, wie man sich die Affinität denkt, durch so verschiedenartige Einflüsse in ihren Wirkungen verstärkt oder geschwächt, ja anscheinend vernichtet werden kann; doch bei genauer Ueberlegung findet man Manches, das zur Erklärung so sonderbarer Umstände beizutragen scheint. Wenn man einen Lichtäther annimmt, dann werden bekanntlich auf die Schwingungen dieses Mediums alle Lichterscheinungen zurückgeführt, und Aehnliches lehrt uns die neuere Physik auch von der Wärme. Die Schwingungen solcher Flüssigkeiten äufsern auf die Materie, welche dieselben durchdringen, höchst wahrscheinlich bewegende Kräfte, und umgekehrt, Materien, deren Theilchen sich in Vibration befinden, setzen den Aether in Bewegung. Führt man im Dunkeln einen Schlag gegen ein Stück warmen Zucker, so bemerkt man einen Lichtschein; ebenso können Metalle durch Hämmern zur Licht- und Wärmeentwicklung gebracht werden. Aehnliches sieht man bei manchen Krystallisationen. Auf der andern Seite bewegt die Wärme die Materie, indem sie die letztere ausdehnt, und die Schwingungen des Lichtäthers, indem dieselben chemische Zersetzungen hervorrufen. Bewegende Kräfte, anziehend oder abstofsend, machen sich gleichfalls geltend, wenn verschiedenartige Materie in Berührung kommt (z. B. Adhäsion). Also Ursachen, durch welche die kleinsten Theilchen der Körper zur Bewegung angeregt werden, äufsern ein stärkenden oder schwächenden Einflufs auf

die Intensität der chemischen Verwandtschaft. Da nun aber Affinität im engern Sinne eine anziehende Kraft zwischen den Atomen verschiedener Materie ist, so kann man einsehen, wie bewegende Kräfte auf die kleinsten Theilchen der Substanzen ausgeübt die chemische Anziehung derselben vermehren oder vermindern können. Jeder Umstand, der für das Verhältnifs der anziehenden oder abstofsenden Kräfte zwischen den Atomen eines Körpers von Bedeutung ist, ist es auch für die Ursachen der chemischen Erscheinungen. Daher ist denn auch die wirkliche Anziehung, welche zwischen den verschiedenen Theilchen eine Verbindung ausgeübt, die Resultirende von mehreren bewegenden Kräften.

In meiner vorigen Abhandlung über Verwandtschaft *) habe ich eine Versuchsreihe beschrieben, die in der Absicht angestellt war, um das Verhältnifs zwischen den Verwandtschaftskräften, welche Baryt und Kalk in wässeriger Lösung zu Kohlensäure äufsern, zu ermitteln. Die Resultate dieser Arbeit habe ich in einer Tabelle zusammengestellt, die ich des bessern Verständnisses halber unten folgen lasse. α bedeutet wie früher das Gewichtsverhältnifs des Kalks zum Baryt in der Versuchsflüssigkeit; β dieselbe Beziehung in dem durch eine verhältnifsmäfsig kleine Menge Kohlensäure in dem Baryt-Kalkwasser erzeugten Niederschlag; $\frac{\alpha}{\beta}$ giebt das Verhältnifs an, in welchen die Verwandtschaften zu einander stehen, welche äquivalente Massen Kalk und Baryt zu kleinen Quantitäten Kohlensäure äufsern.

Es sey z. B. in einer Auflösung das Verhältnifs des Kalk- zum Barytgehalt gleich 1 : 2. Man fälle durch Kohlensäure nur soviel von den beiden Basen, dafs die Verhältnifszahl 2 nur wenig geändert wird. Verhält sich nun im Niederschlag der Kalk zum Baryt wie 1 : $\frac{1}{4}$, dann ist, da $\frac{1}{2}$ der

*) Diese Annalen LXXXV, 103.

achte Theil von 2 ist, bei den Bedingungen, unter denen d Versuch angestellt war, die Verwandtschaft eines Atom Kalk zu Kohlensäure achtmal gröfser, als die eines Atoms Bar

Tafel I.

B = Baryt, K = Kalk.

Die Versuchsflüssigkeiten waren durch Auflösen von Bar hydrat in Kalkwasser dargestellt.

	Versuchs-flüssigkeit $\frac{B}{K} = \alpha$	Kohlens. Niederschlag $\frac{B}{K} = \beta$	100 Theile Versuchsflüssigkeit e halten :	
			Kalk	Baryt
I.	0,63	0,077	—	—
II.	1,12	0,136	0,104	0,106
III.	1,40	0,198	0,113	0,157
IV.	1,42	0,151	0,100	0,142
V.	2,05	0,246	0,112	0,219
VI.	2,09	0,262	0,111	0,217
VII.	2,24	0,293	—	—
VIII.	5,02	1,623	0,075	0,377
IX.	5,20	1,659	0,077	0,404
X.	6,40	1,55	0,093	0,597
XI.	8,45	2,16	0,075	0,62
XII.	10,45	2,35	0,058	0,58
XIII.	11,76	2,70	0,053	0,600
XIV.	12,95	3,44	—	—
XV.	20,6	5,21	0,035	0,664
XVI.	45,5	22,6	0,024	1,09

Die folgenden Versuche sind mit Lösungen angestel welche durch Auflösung von wasserfreier Baryterde in Kal wasser erhalten waren.

XVII.	1,55	0,478	0,108	0,168
XVIII.	1,65	0,537	0,093	0,154
XIX.	1,85	0,75	0,036	0,066
XX.	24,3	10,8	0,023	0,548

In den sieben ersten Versuchen ist β nahezu achtma in dem achten und neunten Versuch dreimal, und von de neunten bis zum fünfzehnten Versuch nahe viermal kleine als α; so dafs

Tafel II.

I.	$\alpha = \beta$. 8,1	IX.	$\alpha = \beta$. 3,1
II.	$\alpha = \beta$. 8,2	X.	$\alpha = \beta$. 4,1
III.	$\alpha = \beta$. 7,0	XI.	$\alpha = \beta$. 4,0
IV.	$\alpha = \beta$. 9,4	XII.	$\alpha = \beta$. 4,4
V.	$\alpha = \beta$. 8,3	XIII.	$\alpha = \beta$. 4,3
VI.	$\alpha = \beta$. 7,7	XIV.	$\alpha = \beta$. 3,7
VII.	$\alpha = \beta$. 7,6	XV.	$\alpha = \beta$. 4,0
VIII.	$\alpha = \beta$. 3,1	XVI.	$\alpha = \beta$. 2,0.

Aus diesen Daten folgt :

1. Dafs β zu α oder die Verwandtschaften äquivalenter Mengen Kalk und Baryt zu Kohlensäure in den Verhältnissen 1 : 8, 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2 zu einander stehen.

2. Dafs wenn die Menge einer der Basen in der Auflösung wächst, dann die Verwandtschaft derselben zu Kohlensäure in gewissen Grenzen in demselben Verhältnifs, im Allgemeinen aber schneller zunimmt.

3. Die Verwandtschaft eines Aequivalents Baryt in einem Baryt-Kalkwasser ist zu Kohlensäure unter sonst gleichen Bedingungen gröfser, wenn die Versuchsflüssigkeiten verdünnter (Versuch XIX), oder wenn bei der Darstellung derselben wasserfreie Baryterde *anstatt* Barythydrat benutzt worden ist.

Die Versuchsflüssigkeiten bestehen aus drei Körpern, Baryt, Kalk und Wasser. In den früheren Experimenten war auf das Verhältnifs der beiden alkalischen Erden hauptsächlich Rücksicht genommen, indem man glaubte, den Einflufs des Wassers als untergeordnet betrachten zu dürfen. Ein Blick auf die Tafel I zeigt nun, dafs in den sieben ersten Versuchen auf 100 Theile Auflösung die Menge des Kalks nahezu constant ist, die des Baryts dagegen wechselt, und dafs von dem zehnten bis fünfzehnten Versuch gleiche Theile Flüssigkeit ungefähr dieselbe Quantität Baryt enthalten, während die Menge des Kalks veränderlich ist.

In beiden Gruppen, entweder wenn 100 Theile Lösung immer nahezu dieselbe Menge Kalk, oder Baryt enthalten, finden wir ein constantes Verhältnifs zwischen α und β; dasselbe ist durchschnittlich gleich $\frac{8}{1}$ oder gleich $\frac{4}{1}$, d. h. die Zunahme oder Abnahme, welche eine der Basen in der Auflösung erleidet, ist von einer correspondirenden Vermehrung oder Verminderung derselben im Kohlensäure-Niederschlag begleitet. Diefs erregt nun die Vermuthung, dafs wenn man wie in den ersten sieben Versuchen, die Mengen des Wassers und Kalks constant hält und den Baryt so lange man nur will gröfser oder kleiner werden läfst, dann auch der Barytgehalt im Kohlensäure-Niederschlag in entsprechender Weise zu- oder abnehmen und das Verhältnifs:

$$\beta : \alpha = 1 : 8 \text{ oder}$$
$$\alpha = \beta \,.\, 8$$

vielleicht für jeden beliebigen Werth von α constant erhalten wird. Obgleich gegen eine solche Muthmafsung nun mancher Zweifel erhoben werden kann, so mufste diese Frage natürlich durch Versuche entschieden werden, um so mehr, als hierbei zu gleicher Zeit über den Uebergang des einen Coëfficienten von β in den andern (Taf. II), z. B. 8 in 4 oder 3, näherer Aufschlufs erwartet werden durfte.

Zu allen Versuchen, welche hier beschrieben werden, wurden Materialien von derselben Darstellung, und zwar nur Barythydrat und Kalkwasser angewandt.

XXI. 1500 Grm. in der Kälte gesättigtes Kalkwasser wurden mit 500 Grm. reinem Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit 8 Grm. Barythydrat aufgelöst. 84 Grm. dieser Auflösung gaben 0,230 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,140 Grm. kohlensauren Kalk.

Der mit Beobachtung der früher beschriebenen Vorsichtsmafsregeln dargestellte Kohlensäure-Niederschlag gab 0,025 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,172 Grm. kohlensauren Kalk.

Zu jedem Versuch wurden 2000 Grm. Flüssigkeit angewandt; da nun aus obiger Analyse bekannt war, wie viel reine Kalkerde und Baryterde diese 2000 Grm. Lösung enthielten, so konnte, wenn man die durch Kohlensäure niedergeschlagene Menge der beiden Basen von der Quantität derselben in der Versuchsflüssigkeit abzog, das Gewichtsverhältnifs des Kalks und Baryts in der Auflösung nach angestelltem Versuch berechnet werden.

Aus obigen Daten erhält man :

In 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt = 0,179
Kalk = 0,093

und die Verhältnisse :

In der Auflösung . . . . K : B = 1 : 1,93
Im Kohlensäure-Niederschlag . K : B = 1 : 0,163 *).

Nach angestelltem Versuch ist das Verhältnifs $\frac{B}{K}$ etwas gröfser in der Auflösung geworden. Diese Zunahme von $\frac{B}{K}$ ist in der oben angeführten Weise berechnet und die Hälfte derselben in diesem und allen folgenden Versuchen dem Werth von α zugelegt. Es ist demnach $\alpha = 1,96$; $\beta = 0,163$.

XXII. Die Versuchsflüssigkeit ist durch Zusatz von Kalkwasser zu der zu XXVI benutzten Auflösung erhalten.

97 Grm. derselben gaben 0,178 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,103 kohlensauren Kalk.

Aus dem Kohlensäure-Niederschlag wurde erhalten 0,111 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,217 Grm. kohlensaurer Kalk.

Demnach in 100 Theilen Auflösung :

Baryt 0,120
Kalk 0,059

und $\alpha = 2,1$; $\beta = 0,60$.

---

*) K = Kalk; B = Baryt.

XXIII. Die zu diesem Experiment benutzte Flüssigkeit ist dieselbe, welche zum Versuch VI (d. v. Abhandlung) gedient hatte.

Eine unbestimmte Menge derselben gab 0,058 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,035 Grm. kohlensauren Kalk.

Der darin durch Kohlensäure erzeugte Niederschlag lieferte 0,096 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,162 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin $\alpha = 2{,}0$; $\beta = 0{,}69$.

XXIV. 1000 Grm. Kalkwasser wurden mit 1000 Grm. Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit $5\frac{1}{2}$ Grm. Barythydrat aufgelöst.

104 Grm. dieser Lösung gaben 0,174 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,093 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,203 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,171 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin in 100 Theilen Lösung :

Baryt	0,109
Kalk	0,050

und $\alpha = 2{,}2$; $\beta = 1{,}40$.

XXV. Die zu XXVIII gebrauchte Lösung wurde mit etwas Kalkwasser vermischt. Eine unbestimmte Menge dieser Flüssigkeit gab 0,149 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0[illegible] Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,239 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,203 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus ergiebt sich $\alpha = 2{,}60$ und $\beta = 1{,}38$.

XXVI. 1000 Grm. Kalkwasser wurden mit 1000 Grm. Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit 8 Grm. Barythydrat aufgelöst.

98 Grm. derselben gaben 0,268 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,102 Grm. kohlensauren Kalk.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag wurden 0,194 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,144 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten.

In 100 Theilen Auflösung:

Baryt 0,179
Kalk 0,058

und $\alpha = 3,1$; $\beta = 1,58$.

XXVII. 1500 Grm. Kalkwasser wurden mit 500 Grm. Wasser verdünnt und in dieser Mischung 12 Grm. Barythydrat aufgelöst.

85 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,362 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,140 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,127 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,117 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach in 100 Theilen Auflösung:

Baryt 0,279
Kalk 0,092

und $\alpha = 3,05$; $\beta = 1,27$.

XXVIII. Zu einem Barytkalkwasser, welches durch Zusatz von Barythydrat zu Kalkwasser erhalten, und in dem α ungefähr gleich 5 war, wurde ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Volums Kalkwasser gemischt.

52 Grm. gaben 0,160 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,058 Grm. kohlensauren Kalk.

Nach angestelltem Versuch erhielt man von einer unbestimmten Menge der Mutterlauge 0,140 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,049 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,191 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,154 Grm. kohlensauren Kalk. Hieraus ergiebt sich:

In 100 Theilen Flüssigkeit:

Baryt 0,202
Kalk 0,062; und $\alpha = 3,32$; $\beta = 1,45$.

XXIX. 1000 Grm. Kalkwasser wurden mit 1000 Grm. Wasser vermischt und in der so erhaltenen Flüssigkeit 10 Grm. Barythydrat aufgelöst.

105 Grm. gaben 0,367 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,108 Grm. kohlensauren Kalk.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag erhielt man 0,202 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,129 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile Versuchsflüssigkeit

Baryt	0,229
Kalk	0,057

und $\alpha = 4{,}08$; $\beta = 1{,}83$.

XXX. Ungefähr 600 Grm. Kalkwasser verdünnte man mit 1400 Grm. Wasser und setzte zu dieser Mischung 8 Grm. Barythydrat.

111 Grm. der so erhaltenen Auflösung gaben 0,290 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,064 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,258 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,142 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach enthalten 100 Theile Lösung :

Baryt	0,171
Kalk	0,032

und $\alpha = 5{,}5$; $\beta = 2{,}1$.

XXXI. 350 Grm. Kalkwasser wurden mit 1650 Grm. Wasser gemischt und in dieser Mischung 8 Grm. Barythydrat aufgelöst.

113 Grm. gaben 0,271 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,036 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,310 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,120 Grm. kohlensauren Kalk.

Mithin in 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt	0,157
Kalk	0,017

und $\alpha = 9{,}5$; $\beta = 3{,}0$.

XXXII. In einer Mischung von 250 Grm. Kalkwasser und 1750 Grm. Wasser wurden 8 Grm. Barythydrat aufgelöst.

158 Grm. der so erhaltenen Auflösung gaben 0,412 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,043 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,400 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,095 kohlensauren Kalk.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile Versuchslösung :

Baryt 0,171
Kalk 0,0148

und $\alpha = 12,35$; $\beta = 5,0$.

XXXIII. Zu der Mutterlauge von Versuch XXXIV wurde etwas Kalkwasser zugefügt.

98 Grm. dieser so erhaltenen Auflösung gaben 1,052 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,077 Grm. kohlensauren Kalk.

Nach angestelltem Versuch gab eine unbestimmte Menge 0,929 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,072 Grm. kohlensauren Kalk.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag wurden 0,622 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,057 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten.

Also in 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt 0,704
Kalk 0,044

und $\alpha = 16,01$; $\beta = 12,8$.

XXXIV. Die Flüssigkeit, mit welcher der Versuch XVI angestellt war, wurde mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Kalkwasser gemischt.

Eine unbestimmte Menge gab 1,610 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,073 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,655 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,034 Grm. kohlensauren Kalk.

Hieraus ergiebt sich $\alpha = 25,4$ und $\beta = 22,6$.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche übersichtlich zusammengestellt.

Tafel III.

K = Kalk; B = Baryt.

	$\frac{B}{K} = \alpha$ In der Flüssigkeit	$\frac{B}{K} = \beta$ In dem Niederschlag	100 Theile Flüssigkeit enthalten:	
			Kalk	Baryt
XXI.	1,96	0,163	0,093	0,179
XXII.	2,10	0,60	0,059	0,120
XXIII.	2,10	0,69	—	—
XXIV.	2,20	1,40	0,050	0,109
XXV.	2,60	1,38	—	—
XXVI.	3,10	1,58	0,058	0,179
XXVII.	3,05	1,27	0,092	0,279
XXVIII.	3,32	1,45	0,062	0,202
XXIX.	4,08	1,83	0,057	0,229
XXX.	5,5	2,1	0,032	0,171
XXXI.	9,5	3,0	0,017	0,157
XXXII.	12,4	5,0	0,0148	0,171
XXXIII.	16,01	12,8	0,044	0,704
XXXIV.	25,8	22,6	—	—

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle.

Tafel IV.

XXI.	$\alpha = \beta$. 12,3	XXVIII.	$\alpha = \beta$. 2,2
XXII.	$\alpha = \beta$. 3,5	XXIX.	$\alpha = \beta$. 2,2
XXIII.	$\alpha = \beta$. 3,0	XXX.	$\alpha = \beta$. 2,6
XXIV.	$\alpha = \beta$. 1,5	XXXI.	$\alpha = \beta$. 3,1
XXV.	$\alpha = \beta$. 1,9	XXXII.	$\alpha = \beta$. 2,5
XXVI.	$\alpha = \beta$. 2,0	XXXIII.	$\alpha = \beta$. 1,3
XXVII.	$\alpha = \beta$. 2,4	XXXIV.	$\alpha = \beta$. 1,1.

In der folgenden kleinen Uebersicht sind diejenigen Werthe des Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$ zusammengestellt, um welche die in den einzelnen Versuchen gefundenen Zahlen schwanken:

$\alpha = \beta \,.\, 12{,}3$	$\alpha = \beta \,.\, 3{,}5$	$\alpha = \beta \,.\, 2{,}0$
$\alpha = \beta \,.\, 8{,}0$	$\alpha = \beta \,.\, 3{,}0$	$\alpha = \beta \,.\, 1{,}5$
$\alpha = \beta \,.\, 4{,}0$	$\alpha = \beta \,.\, 2{,}5$	$\alpha = \beta \,.\, 1{,}1.$

Die Coëfficienten von β geben das Verhältnifs an, in welchem die Kohlensäuremengen zu einander stehen, welche von einem Aeq. Kalk und einem Aeq. Baryt in einer Flüssigkeit angezogen werden; oder auch in andern Worten, auf dieselbe Menge Kalk bezogen, wird die Beziehung zwischen der Menge des Baryts im Kohlensäure-Niederschlag und in der Auflösung durch den Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$ angegeben. Da diefs letztere Verhältnifs in der gröfsern Mehrzahl der Fälle nun ein einfaches ist, so folgt daraus, dafs wenn in einer Auflösung ein einfaches atomistisches Verhältnifs zwischen dem Kalk und Baryt obwaltet, *dafs dann ein Gleiches auch in dem durch Kohlensäure verursachten Niederschlag stattfindet.*

Was die Frage anbetrifft, wenn in einer Auflösung zwei Bestandtheile ihrer Menge nach constant gehalten werden, der dritte aber vermehrt oder vermindert wird, ob dann, bei theilweiser Fällung mit Kohlensäure, eine correspondirende Aenderung in der Zusammensetzung des Niederschlags veranlafst wird, so ist diese Frage mit „Nein" zu beantworten. Man hat (Tafel III):

In 100 Theilen Versuchsflüssigkeit:

	α	β	Baryt	Kalk
XXI.	1,96	0,163	0,179	0,093
XXVI.	3,10	1,58	0,179	0,058

und

XXI. $\alpha = \beta \,.\, 12{,}3$
XXVI. $\alpha = \beta \,.\, 2{,}0.$

Gleiche Mengen der zu diesen Versuchen gebrauchten Flüssigkeiten enthalten dieselbe Quantität Baryt, während sich der Kalk wie 2 : 3, folglich auch α wie 3 : 2 verhält; dagegen ist β in XXVI mehr als 9mal gröfser als in XXI.

Nun wurden die Experimente in der Weise angeste[illegible] dafs der Kalk constant gehalten und der Baryt geändert wur[illegible]

	α	β	In 100 Theilen Auflösung: Baryt	Kalk
XXI.	1,96	0,163	0,179	0,093
XXVII.	3,05	1,27	0,279	0,092.

Auch hier ist derselbe Sprung, die gleiche Abweichung d[illegible] Werths von β. Der Barytgehalt verhält sich in gleichen Me[illegible] gen der zu den Versuchen gebrauchten Auflösungen wie 2 : [illegible] in den erzeugten Niederschlägen aber wie 1 : 8, währe[illegible] die übrigen Bedingungen ungeändert sind.

$$\text{XXI.} \quad \alpha = \beta \ . \ 12{,}3$$
$$\text{XXVII.} \quad \alpha = \beta \ . \ 2{,}4.$$

Würde eine Veränderung in der Zusammensetzung d[illegible] Auflösung, in der Weise, dafs man einen Bestandtheil wac[illegible] sen läfst, eine entsprechende Vermehrung desselben Körper[illegible] im Kohlensäure-Niederschlag veranlassen, dann müfsten d[illegible] beiden Coëfficienten von β in den vorstehenden Gleichung[illegible] dieselben seyn. Die Versuche XXI, XXVI und XXVII si[illegible] mit demselben Material und zu gleicher Zeit angestellt.

Die Versuchsflüssigkeiten waren in den vorstehende[illegible] Fällen so dargestellt, dafs man eine gewogene Menge Baryt[illegible] hydrat in Kalkwasser auflöste. Diese Bedingung wurde nu[illegible] insoweit geändert, dafs man eine Baryt-Kalkflüssigkeit, fü[illegible] welche α den Werth 6 hatte, so lange mit Kalkwasser ver[illegible] dünnte, bis dieser Werth auf 3,2 herabgesunken war, un[illegible] dann mit der so erhaltenen Auflösung der Versuch XXVIII angestellt.

	α	β	In 100 Theilen Lösung: Baryt	Kalk
XXVIII.	3,32	1,45	0,202	0,062
XXVII.	3,05	1,27	0,279	0,092
XXVI.	3,10	1,58	0,179	0,058

hieraus

$$\begin{aligned} \text{XXVIII.}\quad \alpha &= \beta\ .\ 2{,}2 \\ \text{XXVII.}\quad \alpha &= \beta\ .\ 2{,}4 \\ \text{XXVI.}\quad \alpha &= \beta\ .\ 2{,}0. \end{aligned}$$

Obgleich die zu dem Versuch XXVIII angewandte Flüssigkeit in anderer Weise als die, welche zu den beiden letzten Experimenten benutzt wurde, bereitet war, so ist doch der Coëfficient von β in den drei Gleichungen fast derselbe; die kleinen Unterschiede in dieser Gröfse müssen der ungleichen Concentration der Lösungen zugeschrieben werden.

Wenn nun aber bei dem Werth von $\alpha = 3$ die Verwandtschaft eines Aeq. Kalks zur Kohlensäure doppelt so grofs, als die eines Aeq. Baryts zu derselben Säure ist, während, wenn $\alpha = 2$, die Affinität des Kalks die des Baryts um das zwölffache überwiegt, dann entsteht die Frage: „Findet bei dem Steigen der Gröfse α von 2 zu 3 die grofse Verminderung des Coëfficienten von β, oder Verstärkung der Verwandtschaft des Baryts zur Kohlensäure plötzlich oder nach und nach statt?" Es wurde zu der zu XXVIII gebrauchten Lösung etwas Kalkwasser, ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Volums, zugefügt und so die zu XXV benutzte Auflösung erhalten.

	α	β	Kalk	Baryt
XXV.	2,60	1,38	—	—

und

$$\alpha = \beta\ .\ 1{,}9.$$

Diefs sind aber fast dieselben Verwandtschaftsverhältnisse als in XXVIII und XXVI.

$$\begin{aligned} \text{XXVIII.}\quad \alpha &= 3{,}32 = \beta\ .\ 2{,}2 \\ \text{XXVI.}\quad \alpha &= 3{,}10 = \beta\ .\ 2{,}0. \end{aligned}$$

Also liegt die Veränderung des Coëfficienten von β zwischen $\alpha = 1{,}96$ und $\alpha = 2{,}60$.

Die zu Versuch XXVI gebrauchte Auflösung wurde so lange mit Kalkwasser gemischt, bis der Werth von $\alpha = 2{,}10$ war. Diese Flüssigkeit gab:

In 100 Theilen Lösung :

	α	β	Kalk	Baryt
XXII.	2,10	0,60	0,059	0,120

und

$$\text{XXII.}\quad \alpha = 2{,}10 = \beta\ .\ 3{,}5;\ \text{es ist aber}$$
$$\text{XXI.}\quad \alpha = 1{,}96 = \beta\ .\ 12{,}3.$$

Aufser der kleinen Differenz in α unterscheiden sich die zu den beiden Versuchen benutzten Auflösungen noch durch Concentration und Darstellung. XXI wurde durch Zusatz von Barythydrat zu Kalkwasser, XXII durch Mischung eines Baryt-Kalkwassers mit Kalkwasser erhalten.

Um zu sehen, in wie weit die Darstellung hier von Einflufs ist, nahm ich ein Kalkwasser, welches in 100 Theilen 0,050 Kalk enthielt und mischte dasselbe mit einer gewogenen Menge Barythydrat, so dafs das Verhältnifs der Basen, oder α wie in XXII = 2,10 werden mufste. Durch ein Versehen wurde aber etwas zu viel Baryt genommen, so dafs α anstatt 2,1 die Gröfse 2,2 erreichte. Der Versuch XXIV gab :

In 100 Theilen Auflösung :

α	β	Kalk	Baryt
2,20	1,40	0,050	0,109

und demnach

$$\text{XXIV.}\quad \alpha = 2{,}20 = \beta\ .\ 1{,}5$$
$$\text{XXII.}\quad \alpha = 2{,}10 = \beta\ .\ 3{,}5.$$

Die zu beiden Versuchen benutzten Flüssigkeiten unterscheiden sich durch die Art der Darstellung und durch die kleine Differenz von α, denn ihre Concentration ist fast gleich.

Ich habe immer beobachtet, dafs bei Versuchen mit Lösungen, welche durch Zusatz von Kalkwasser zu andern Baryt-Kalkflüssigkeiten erhalten werden, der Coëfficient von β kleiner ausfällt, als wenn man dieselben direct aus Barythydrat und Kalkwasser bereitet. Nun ist die zu Versuch XXIV angewandte Lösung nach der letzteren und die zu XXII benutzte nach der erstern Methode dargestellt; man

sollte also erwarten, dafs in XXIV der Coëfficient von β gröfser als in XXII seyn müsse. Es ist aber das Umgekehrte der Fall; da kein anderer Grund vorliegt, so mufs diese Abweichung in der Verschiedenheit des Werths von α gesucht werden. Es findet demnach bei dem Uebergang des Werths α von 2,1 zu 2,2, oder wenn in einer Flüssigkeit von der angegebenen Stärke der Baryt nur um 0,1 vermehrt wird, eine plötzliche Abnahme des Verwandtschaftsquotienten $\frac{\alpha}{\beta}$ statt.

Am Schlagendsten zeigt sich diefs in XXIII. Die Auflösung, mit welcher der Versuch V (Tafel I) angestellt war, gab:

α	β	Kalk	Baryt
2,05	0,246	0,112	0,219

und $\alpha = \beta \cdot 8{,}3$.

Nach diesem Versuch wurde das Experiment mit der sonst unveränderten Flüssigkeit wiederholt und nun erhielt man die unter XXIII angeführten Resultate:

	α	β
XXIII.	2,10	0,69

und

$$\alpha = 2{,}10 = \beta \cdot 3{,}0.$$

Durch den ersten Versuch war α, da mehr Kalk als Baryt ausgefällt wurde, etwas vermehrt, und diese kleine Vergröfserung desselben hatte eine Verminderung des Coëfficienten von β oder des gedachten Verwandtschaftsverhältnisses zur Folge.

Setzt man zu einer Lösung, in der $\alpha = 3$ oder gröfser als 3 ist, Kalkwasser, bis der Werth desselben $= 2$ oder kleiner geworden ist, dann steigt der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ wieder bis zu 8, wie diefs aus II und V hervorgeht. Die Experimente mit Flüssigkeiten, welche in letzterer Art dargestellt waren, sind in der folgenden kleinen Uebersicht zusammengestellt:

	α	β	In 100 Theilen Auflösung : Kalk	Baryt
XXVIII.	3,32	1,45	0,062	0,202
XXV.	2,60	1,38	—	—
XXII.	2,10	0,60	0,059	0,120
V.	2,05	0,24	0,112	0,219
II.	1,12	0,13	0,104	0,106.

Die Versuche XXI und V gaben :

	α	β	100 Theile Lösung : Kalk	Baryt
XXI.	1,96	0,163	0,093	0,179
V.	2,05	0,246	0,112	0,219.

Hier ist zwischen den beiden Werthen von β ein viel gröfserer Unterschied, als der kleinen Differenz von α entspricht. Diese Abweichung scheint darin zu liegen, dafs bei XXI Barythydrat in Kalkwasser und bei V Kalkwasser zu einer concentrirten Baryt-Kalkflüssigkeit gesetzt wurde. Ist einmal in einer Flüssigkeit ein bestimmtes Verwandtschaftsverhältnifs eingetreten, dann sucht sich dieser Zustand durch eine gewisse Trägheit zu erhalten, so dafs wenn $\frac{\alpha}{\beta}$ durch irgend welche Umstände wachsen sollte, es nicht gleich seinen eigentlichen, sondern gleichsam wie verzögert, erst einen möglichen mittlern Werth annimmt.

Wenn in einer Auflösung α gröfser als 3 wird, während alle andern Bedingungen gleich bleiben, dann bekommen wir folgende Versuchsresultate :

	α	β	In 100 Thl. Versuchsflüssigkeit : Kalk	Baryt
XXI.	1,96	0,163	0,093	0,179
XXVI.	3,10	1,58	0,058	0,179
XXX.	5,5	2,10	0,032	0,171
XXXI.	9,5	3,0	0,017	0,157
XXXII.	12,4	5,0	0,0148	0,171

und hieraus

XXI. $\alpha = \beta \,.\, 12{,}3$
XXVI. $\alpha = \beta \,.\, 2{,}0$
XXX. $\alpha = \beta \,.\, 2{,}6$
XXXI. $\alpha = \beta \,.\, 3{,}0$
XXXII. $\alpha = \beta \,.\, 2{,}5$.

Vergleichen wir hiermit andere Versuche, die zum Theil früher beschrieben sind, so haben wir :

			100 Theile Lösung enthalten :	
	α	β	Kalk	Baryt
XXVII.	3,05	1,27	0,092	0,279
VIII.	5,02	1,62	0,075	0,377
IX.	5,2	1,65	0,077	0,404
XII.	10,45	2,35	0,058	0,58
XIV.	12,95	3,44	—	—

Mithin

XXVII. $\alpha = \beta \,.\, 2{,}4$
VIII. $\alpha = \beta \,.\, 3{,}1$
IX. $\alpha = \beta \,.\, 3{,}1$
XII. $\alpha = \beta \,.\, 4{,}4$
XIV. $\alpha = \beta \,.\, 3{,}7$.

In dem Folgenden sind beide Reihen übersichtlich neben einander gestellt.

XXI.	$\alpha = 1{,}96 = \beta \,.\, 12{,}3$	XXVII.	$\alpha = 3{,}05 = \beta \,.\, 2{,}4$
XXVI.	$\alpha = 3{,}10 = \beta \,.\, 2{,}0$	VIII.	$\alpha = 5{,}02 = \beta \,.\, 3{,}1$
XXX.	$\alpha = 5{,}5 = \beta \,.\, 2{,}6$	XII.	$\alpha = 10{,}45 = \beta \,.\, 4{,}4$
XXXI.	$\alpha = 9{,}5 = \beta \,.\, 3{,}0$	XIV.	$\alpha = 12{,}95 = \beta \,.\, 3{,}7$.
XXXII.	$\alpha = 12{,}4 = \beta \,.\, 2{,}5$		

In beiden Reihen wachsen die Werthe von α sowohl als die von β fast in denselben Verhältnissen, dieselben sind daher einander parallel. Die Coëfficienten von β sind in der zweiten Reihe etwas gröfser, als in der ersten. Da nun aber der wesentlichste Unterschied in der Ausführung dieser Ver-

suche die ungleiche Concentration der Lösungen war, so kann man folgern : „Dafs das Verhältnifs der Verwandtschaften $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)$, welche äquivalente Massen Baryt und Kalk zu Kohlensäure äufsern, in verdünntern Auflösungen kleiner, als in concentrirtern ist". Hiermit stimmt eine schon früher erwähnte Beobachtung überein.

Wenn der Werth von α allmälig von 3 bis zu 13 wächst, dann erleidet im Ganzen das Verwandtschaftsverhältnifs $\frac{\alpha}{\beta}$ nur kleine Schwankungen; vermehrt sich aber α noch weiter, dann beobachtet man eine eben so plötzliche Veränderung des Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$, als bei dem Uebergang desselben von 2 zu 3. Läfst man α noch weiter wachsen, dann tritt $\frac{\alpha}{\beta}$ wieder in die alten Grenzen zurück. Wird α etwas gröfser als 22, dann kommt wieder eine schnelle Verminderung des Verhältnisses von $\alpha : \beta$.

Die folgende Uebersicht stellt diese Beziehungen dar :

XIV.	$\alpha = 12{,}95$	$= \beta \,.\, 3{,}7$
XXXIII.	$\alpha = 16{,}01$	$= \beta \,.\, 1{,}3$
XV.	$\alpha = 20{,}6$	$= \beta \,.\, 4{,}0$
XXXIV.	$\alpha = 25{,}8$	$= \beta \,.\, 1{,}1$
XIV.	$\alpha = 45{,}5$	$= \beta \,.\, 2{,}0.$

Indem also bei den verschiedenen Verhältnissen, in denen Kalk und Baryt in einer Auflösung zu einander stehen können, innerhalb gewisser Grenzen der Coëfficient von β entweder constant ist, oder nur kleine Schwankungen erleidet, so giebt es gewisse Werthe von α, welche eben diese Grenzen bezeichnen, für die der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ plötzlich gröfser oder kleiner wird. Diese Grenzen werden erreicht, wenn in ein

Flüssigkeit der Barytgehalt 2,2, 14- oder 24mal gröfser als der Kalkgehalt wird, oder auch wenn auf 1 At. Kalk, 1 At., 5 At., oder 9 At. Baryt vorhanden sind.

Wenn zwei Körper zusammen in Wasser aufgelöst sind, und ohne Aenderung anderer Umstände wird die Menge des einen vermehrt, dann kann man erwarten, dafs die Affinität desselben in gleichem Verhältnifs als seine Masse zunehmen sollte, und dafs nicht, wenn seine Quantität nur um $\frac{1}{10}$ vergröfsert wird, die relative Verwandtschaft, welche ein Aeq. desselben zu Kohlensäure äufsert, um das sechsfache steigt. Um uns eine Vorstellung von der Ursache dieses sonderbaren Verhaltens zu entwerfen, müssen wir einige andere Erfahrungen in unsere Erinnerung zurückrufen.

Wenn man Chromoxydhydrat oder einige andere ähnliche Körper langsam erhitzt, dann verlieren dieselben erst ihr Wasser und gehen in wasserfreie Oxyde über. Die letztern lösen sich noch in Säuren. Erhitzt man nun das wasserfreie Chromoxyd höher, dann zeigt sich noch vor dem Glühen bei einer bestimmten Temperatur durch die ganze Masse eine Feuererscheinung, und nun sind die Eigenschaften des Oxyds, seine Dichte, seine specifische Wärme, geändert worden; es ist unlöslich in Säuren geworden. Dieser Wechsel geht nicht allmälig in dem Mafse, wie die Temperatur steigt, vor sich, sondern findet bei einem bestimmten Wärmegrade statt. Wenn Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, in welchem dieselben Wasser bilden, gemischt, und dann bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden, so beginnt Wasserbildung, und setzt sich durch die ganze Masse fort, ohne dafs weitere Wärme von aufsen zugeführt zu werden braucht.

Wenn an einem Faden ein Gewicht aufgehängt wird, so ist es möglich, dafs der Faden das Gewicht tragen kann. Die Wirkung, welche das Gewicht zunächst auf den Faden ausübt, ist eine Verlängerung desselben. Vermehrt man das Gewicht,

so nimmt die Verlängerung zu, bis plötzlich der Faden bricht. Bei einer gewissen Intensität der ziehenden Kraft tritt die Wirkung des Zerreifsens auf einmal ein. Wenn in Kalkwasser, welches einen Theil Kalk enthält, nach und nach Baryt aufgelöst wird, so ist in Beziehung auf Verwandtschaft zu Kohlensäure die erste Wirkung des Baryts die, dafs seine Affinität wie seine Masse wächst. Wird aber seine Menge gröfser als 2, dann nimmt die Verwandtschaft eines Aeq. desselben um das Sechsfache zu, oder die eines Aeq. Kalk um das Sechsfache ab. Wenn ein Theil Kalk und 1½ Theil Baryt in einer bestimmten Menge Wasser gelöst sind, dann werden offenbar die Atome der drei Körper in einer gewissen Weise geordnet seyn. Diese Anordnung kann geändert werden durch Aenderung des relativen Verhältnisses, in dem die Massen des Baryts, Kalks und Wassers zu einander stehen. Vermehrt man die Quantität des Baryts bis 2, dann ist die Intensität der Wirkung, welche seine Masse ausübt, eben an der Grenze, um einen solchen Umsturz in der Anordnung der Atome zu bewerkstelligen. Erhöht man seine Menge daher ein Wenig über 2, dann entsteht plötzlich eine andere Beziehung zwischen den Atomen der drei Substanzen. Es ist diefs ähnlich der Erscheinung, dafs eine kleine Zulage an Gewicht das Zerreifsen des Fadens hervorruft. Mit der Masse des Baryts steigt die Intensität seiner Kraft, um eine gewisse Wirkung hervorzubringen; sobald diese Intensität einen bestimmten Grad erreicht hat, sind die Bedingungen in der Auflösung solcher Art, dafs die alte Verbindungsweise zwischen den Molekülen von Wasser, Baryt und Kalk nicht mehr fortbestehen kann, und neue Verhältnisse derselben zu einander sind die Folge. Die Art der Anordnung der Theilche in einem festen sowohl als flüssigen Körper hat aber auf di Eigenschaften desselben den entschiedensten Einflufs.

In dieser Weise kann man sich vorstellen, wie es kommt, dafs das Verhältnifs der Verwandtschaften, welche äquivalente Mengen von Kalk und Baryt zu Kohlensäure äufsern, von 12 auf 2, von 8 auf 3 und von 2 auf 3½, nur durch kleine Veränderungen in den Mengenverhältnissen der angewandten Körper, springen kann.

Ueber einige krystallinische Bestandtheile des Opiums;

nach *Th. Anderson* *).

Th. Anderson hat über mehrere Bestandtheile des Opiums eine umfassende Untersuchung ausgeführt, deren Resultate wir in dem folgenden Auszug mittheilen. Von den aus dem Opium dargestellten basischen **) und indifferenten Substanzen betrachtet er nur das Morphin, das Codeïn, das Papaverin und das Narcotin als ihrer Zusammensetzung nach genau bekannt, das Porphoroxin, das Opianin, das Thebaïn, das Pseudomorphin, das Narceïn und das Mekonin als genauerer Untersuchung bedürftig, und zu dieser bietet seine Arbeit einen schätzbaren Beitrag.

Zur Darstellung der Basen, deren Untersuchung hier mitgetheilt wird, benutzte Anderson die schwarze Mutterlauge, die bei der Darstellung des salzsauren Morphins nach

*) Im Auszug aus den Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XX, Part III, 347.

**) Hierzu sind in neuerer Zeit das Methylnarcotin und das Propylnarcotin gekommen.

Robertson's und Gregory's Verfahren*) bleibt. Diese theerartige schwarze Flüssigkeit wird zu dem Ende mit Wasser verdünnt und behufs der Trennung einer dabei in geringer Menge sich abscheidenden flockigen Substanz filtrirt. Ammoniak wird dann zugesetzt, so lange ein Niederschlag sich bildet, und der letztere mittelst Filtration durch ein Tuch getrennt und stark ausgeprefst. Der so erhaltene Niederschlag ist dunkelgefärbt und körnig, wird aber bei längerem Verweilen in der Presse leicht zu einer harzartigen Masse. Er mufs defshalb rasch herausgenommen, mit Wasser angerührt und nochmals ausgeprefst werden, und dies Verfahren ist mehrmals zu wiederholen. Der Niederschlag enthält Narcotin nebst ziemlich viel Harz und wenig Thebaïn; die Flüssigkeit enthält Narceïn und ist behufs der Darstellung des letzteren aufzubewahren.

Ein Theil des Niederschlags wird mit rectificirtem Weingeist gekocht und heifs filtrirt; bei dem Abkühlen scheiden sich unreine und stark gefärbte Krystalle von Narcotin ab, welche auf einem Tuch gesammelt, mit wenig Weingeist gewaschen und ausgeprefst werden; die Mutterlauge von diesen Krystallen wird zur Auflösung eines andern Theils des Niederschlags benutzt, und in dieser Art wiederholt verfahren, bis Alles aufgelöst ist. Die unreinen Narcotinkrystalle werden dann mit einer kleinen Menge starker Kalilösung abgespült, nach einiger Zeit mit Wasser abgewaschen und endlich mehrmals aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Die weingeistige Lösung, aus welcher sich die ersten dunkelge-

*) Dieses besteht darin, die wässerige Infusion von Opium mit einer Lösung von Chlorcalcium zu fällen, die Flüssigkeit von dem mekonsauren Kalk abzufiltriren, zur Krystallisation einzudampfen, und dies letztere so oft zu wiederholen, so lange noch salzsaures Morphin sich ausscheidet.

färbten Narcotinkrystalle abschieden, hinterläfst beim Destilliren im Wasserbad eine dunkle amorphe Masse, die aus viel Harz, wenig Narcotin, und allem in dem ursprünglichen Niederschlag enthaltenen Thebaïn besteht. Diese Masse wird mit heifser verdünnter Essigsäure behandelt, welche die Basen und wenig Harz auflöst. Dieser Lösung wird basisch-essigsaures Bleioxyd zugesetzt, bis sie deutlich basisch reagirt, wo alles Narcotin und Harz ausgeschieden ist und das Thebaïn gelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag abfiltrirt, das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Schwefelsäure niedergeschlagen, und aus der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit das Thebaïn durch Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in siedendem Weingeist gelöst und mit Thierkohle behandelt; bei dem Abkühlen erfüllt sich die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Flüssigkeit, welche von dem ursprünglich durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlag getrennt wurde, enthält Narceïn, welches daraus auf folgende Art erhalten wird. Die Flüssigkeit wird mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt und von dem entstehenden schmutzig braunen Niederschlag abfiltrirt. Das überschüssig zugesetzte Blei wird mittelst Schwefelsäure entfernt, und die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt der Verdunstung bei gemäfsigter Wärme überlassen. Hat sie eine gewisse Concentration erreicht, so zeigt sich ein Häutchen an der Oberfläche, und bei dem Abkühlen scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, deren Menge im Verlauf einiger Tage noch zunimmt. Diese Substanz wird auf einem Tuch gesammelt und mit Wasser gewaschen; sie ist oft ganz farblos, meistens indefs etwas bräunlich gefärbt. Sie wird dann mit einer grofsen Menge Wasser gekocht und heifs filtrirt; bei dem Abkühlen erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen seideartigen Krystallen von Narceïn,

welche von Spuren schwefelsauren Kalks durch Auflösen in Weingeist getrennt, und nach dem Kochen mit Thierkohle und Wiederauflösen in Wasser rein erhalten werden.

Narceïn.

Für das Narceïn hatte Pelletier*) die Formel $C_{32}H_{24}NO_{16}$, Couerbe **) die Formel $C_{28}H_{20}NO_{12}$ aufgestellt; von beiden war jedoch keine Atomgewichtsbestimmung ausgeführt worden. Anderson's Untersuchung führt zu der Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$ für das bei 110° getrocknete Narceïn (bei 100° giebt dasselbe das Wasser nur schwierig ab). In der folgenden Zusammenstellung sind die Analysen von Pelletier und von Couerbe nach den neueren Atomgewichtsbestimmungen umgerechnet.

	Berechnet		Gefunden				
			Anderson		Pelletier	Couerbe	
C_{46}	276	59,63	59,64	59,03	54,02	56,42	56,00
H_{29}	29	6,28	6,38	6,45	6,52	6,66	6,62
N	14	3,02	3,10	3,30	4,33	4,76	—
O_{18}	144	31,09	30,88	31,22	35,13	32,16	—
	463	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Narceïn krystallisirt in zarten seideartigen Nadeln, die eine voluminöse Masse bilden. Die Krystalle sind stets sehr rein weifs, und das Narceïn zeichnet sich dadurch aus, dafs es sich so leicht farblos erhalten läfst. In kaltem Wasser löst es sich wenig, in heifsem Wasser leicht, und die Lösung erfüllt sich beim Erkalten mit einem Netzwerk von Krystallen. Es ist leichter löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Ammoniak und verdünnte Lösungen von Kali und Natron lösen es reichlicher als Wasser, aber auf Zusatz einer grofsen

*) Ann. chim. phys. [2] L, 262; diese Annalen V, 163.

**) Ann. chim. phys. [2] LIX, 151; diese Annalen XVII, 171.

Menge concentrirter Kalilösung wird es, selbst aus heifser Lösung, in Form einer öligen Masse gefällt, die unter der Lösung einige Zeit hindurch flüssig bleibt. Bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit gelb, und bei dem Sättigen mit Kali entwickelt sich ein Geruch nach einer flüchtigen Basis. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte heftig ein, und Oxalsäure ist in der Lösung enthalten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn in der Kälte mit intensiv rother Färbung auf, die beim Erwärmen in Grün übergeht. Starke Salzsäure löst es vollständig auf, ohne die blaue Färbung hervorzubringen, welche nach Pelletier für das Narceïn characteristisch ist. Anderson beobachtete nur einmal diese blaue Färbung, aber das da angewendete Narceïn war unrein; auch ein in der chemischen Fabrik von Robiquet, Pelletier und Caventou dargestelltes Narceïn zeigte diese Färbung nicht. Letzteres Präparat zeigte einige Unterschiede von dem durch Anderson selbst bereiteten, und ergab auch eine andere Zusammensetzung, der Formel $C_{32}H_{19}NO_{10}$ entsprechend (62,70 pC. Kohlenstoff, 6,53 Wasserstoff, 4,22 Stickstoff wurden darin gefunden).

Salzsaures Narceïn wird manchmal in grofsen Gruppen concentrisch verwachsener Nadeln erhalten, manchmal in der Form kurzer dicker unregelmäfsiger Prismen. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und in Weingeist, und reagiren deutlich sauer. Bei 100° getrocknet haben sie die Zusammensetzung $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl.

	berechnet		gefunden
C_{46}	276	55,25	55,31
H_{30}	30	6,00	6,41
N	14	2,80	—
O_{18}	144	28,85	—
Cl	35,5	7,10	7,04
	499,5	100,00.	

Schwefelsaures Narceïn scheidet sich in Büscheln seideartiger Nadeln aus, die im äufseren Ansehen der Base selbst gleichen. Es ist ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in heifsem.

Salpetersaures Narceïn scheidet sich aus seiner heifsen Lösung in strahlenförmigen Gruppen aus. Es ist in der Kälte ziemlich schwerlöslich.

Das *Doppelsalz von Platinchlorid und salzsaurem Narceïn* scheidet sich bald als krystallinisches Pulver, bald in kleinen prismatischen Krystallen aus, wenn Platinchlorid zu salzsaurem Narceïn zugesetzt wird. Bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl + $PtCl_2$.

	berechnet		gefunden		
C_{46}	276	41,24	41,08	41,01	—
H_{30}	30	4,48	4,60	4,60	—
N	14	2,09	—	—	—
O_{18}	144	21,51	—	—	—
Cl_3	106,5	15,94	—	—	—
Pt	98,7	14,74	14,33	14,76	14,64
	669,2	100,00.			

Thebaïn.

Für das Thebaïn (Pelletier's Paramorphin) hatte Pelletier *) die Formel $C_{34}H_{18}NO_6$, Couerbe **) die Formel $C_{25}H_{13,5}NO_4$, Kane ***) die Formel $C_{25}H_{14}NO_3$ aufgestellt. Anderson's Analysen von mehrmals umkrystallisirtem, bei 100° C. getrocknetem Thebaïn führen zu der Formel $C_{38}H_{21}NO_6$. Die zur Vergleichung beigesetzten früheren Analysen sind

*) Journal de Pharmacie [2] XXI, 569; diese Annalen XVI, 38.

**) Ann. chim. phys. [2] LIX, 155; diese Annalen XVII, 172.

***) Diese Annalen XIX, 9.

gleichfalls für das in der neueren Zeit berichtigte Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet.

	berechnet		gefunden								
			Anderson			Pelletier	Couerbe		Kane	
C_{38}	228	73,31	73,10	73,14	73,01	71,09	71,07	70,90	73,39	73,07
H_{21}	21	6,75	7,10	6,98	7,04	6,29	6,47	6,44	6,78	6,85
N	14	4,50	4,39	4,47	—	4,40	6,38	—	6,94	—
O_6	48	15,44	15,41	15,41	—	17,22	16,08	—	12,89	—
	311	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00		100,00.	

Für die Bestimmung des Atomgewichts hatte Couerbe gefunden, dafs 100 Theile Thebaïn 8,35 Chlorwasserstoff aufnehmen; Kane hatte gefunden, dafs 100 Theile Thebaïn bei 100° C. 16,96, bei gewöhnlicher Temperatur 33,28 Chlorwasserstoff aufnehmen. Keine dieser Bestimmungen steht mit dem aus Anderson's Formel folgenden Atomgewicht des Thebaïns in Einklang; aber Anderson fand, dafs das Thebaïn durch Chlorwasserstoff rasch zersetzt wird.

Thebaïn krystallisirt aus der Lösung in Alkohol oder Aether in silberglänzenden quadratischen Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich, namentlich beim Kochen, in Alkohol und in Aether. Es löst sich rasch in Säuren und bildet Salze, die aus der wässerigen Lösung nicht im krystallisirten Zustand erhalten werden können. Es ist unlöslich in wässerigem Kali und Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf es ein und bringt, selbst wenn sie frei von Salpetersäure ist, eine tiefrothe Färbung hervor. Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte heftig ein, unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung einer gelben Lösung, die auf Zusatz von Kali sich dunkel färbt und eine flüchtige Base entwickelt. In Salzsäure löst sich das Thebaïn leicht; die Lösung färbt sich bei dem Abdampfen dunkel und hinterläfst eine harzartige Substanz, die sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Schwefelsäure von 1,300 spec. Gew. löst das Thebaïn in der Kälte auf; bei gelindem Erhitzen scheidet

sich eine harzartige oder halbfeste Substanz aus, die sich bei dem Kochen mit Wasser langsam auflöst und bei dem Abkühlen ein ziemlich schwerlösliches Salz in mikroscopischen Krystallen abscheidet, welches ein Zersetzungsproduct zu seyn scheint. Chlor und Brom zersetzen das Thebaïn rasch unter Bildung harzartiger Producte.

Um *salzsaures Thebaïn* darzustellen, wird Thebaïn mit einer kleinen Menge starken Weingeists gemischt und eine weingeistige Lösung von Chlorwasserstoff zugesetzt, bis das Thebaïn aufgelöst ist; ein Ueberschufs an Salzsäure ist hierbei zu vermeiden. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich das Salz in schönen rhombischen Krystallen aus. Diese lösen sich sehr leicht in Wasser; die Lösung giebt bei dem Abdampfen nur eine harzartige Masse. In Alkohol, namentlich in wasserfreiem, sind sie ziemlich schwerlöslich; in Aether sind sie unlöslich. Bei 100° C. getrocknet haben sie die Zusammensetzung $C_{38}H_{21}NO_6$, HCl + 2 HO.

	berechnet		gefunden	
C_{38}	228	62,38	62,39	62,19
H_{24}	24	6,56	6,80	6,62
N	14	3,83	—	—
O_8	64	17,52	—	—
Cl	35,5	9,71	10,36	9,63
	365,5	100,00.		

Das *Platindoppelsalz* wird beim Vermischen der vorhergehenden Verbindung mit Platinchlorid ausgefällt. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser, und aus der Lösung scheidet sich ein Salz aus, welches ein Zersetzungsproduct zu seyn scheint. Das Doppelsalz hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{38}H_{21}NO_6$, HCl + $PtCl_2$ + 2 HO.

	berechnet		gefunden		
C_{38}	228	42,60	42,88	43,25	—
H_{24}	24	4,48	4,36	4,74	—
N	14	2,61	—	—	—
O_8	64	11,98	—	—	—
Cl_3	106,5	19,89	—	—	—
Pt	98,7	18,44	18,43	18,72	18,98
	535,2	100,00.			

Schwefelsaures Thebaïn erhält man auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung von Thebaïn theilweise in Krystallen, theilweise als eine harzartige Masse, die beim Stehen krystallinisch wird. — Das salzsaure Salz giebt mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz als schönen weifsen krystallinischen Niederschlag; die Base selbst giebt damit einen voluminösen Niederschlag, aber keiner dieser Niederschläge liefs sich von constanter Zusammensetzung erhalten. Goldchlorid giebt einen orangegelben Niederschlag, welcher bei 100° C. zu einer harzartigen Masse schmilzt.

Einwirkung von Salpetersäure auf Narcotin.

Wird concentrirte Salpetersäure zu Narcotin gesetzt, so erfolgt eine heftige Einwirkung; selbst in der Kälte werden rothe Dämpfe reichlich entwickelt und eine dicke harzartig-aussehende rothe Substanz bleibt zurück. Bei Anwendung einer etwas schwächeren Säure und gelinder Erwärmung tritt eine ähnliche Einwirkung ein, und eine rothe Flüssigkeit wird erhalten, die bei dem Abdampfen einen amorphen orangefarbenen Rückstand läfst. In beiden Fällen war die Einwirkung zu heftig, und das so erhaltene Product ist offenbar das Resultat verschiedener complicirter Reactionen. Die Einwirkung von verdünnterer Salpetersäure wurde defshalb versucht, und es ergab sich folgendes Verfahren als die vortheilhafteste Behandlungsmethode. 600 Grains Narcotin werden mit 3,5

Unzen Salpetersäure von 1,400 spec. Gew., die mit 10 Unzen Wasser verdünnt sind, gemischt, und im Wasserbade gleichförmig bei 49° C. erhalten. Das Narcotin schmilzt zu einer gelblichen Masse, welche bei stetem Umrühren sich langsam, ohne Entwicklung rother Dämpfe, auflöst. Wenn die Lösung nahezu vollständig ist, beginnt ein geringer weifser Niederschlag sich zu zeigen, dessen Menge allmälig zunimmt, bis die Flüssigkeit zuletzt mit voluminösen krystallinischen Flocken ganz erfüllt ist. Die Menge des so entstehenden Products scheint wesentlich von der Schnelligkeit, mit welcher die Oxydation vor sich geht, abzuhängen, da sie manchmal äufserst gering ist und stets nur einen sehr kleinen Theil der angewendeten Quantität Narcotin beträgt. Wenn die Menge dieser Flocken nicht mehr zunimmt, trennt man sie von der Flüssigkeit mittelst Filtration durch Asbest, wascht mit Wasser, in welchem sie unlöslich sind, und reinigt sie durch Lösen in einer grofsen Menge siedenden Alkohols. Die so dargestellte Substanz, welche Anderson als *Teropiammon* bezeichnet, bildet sehr kleine farblose Nadeln, die unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in kaltem Alkohol und etwas löslicher in siedendem Alkohol sind. In Aether ist das Teropiammon etwas löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, und diese gelbe Lösung wird bei dem Erhitzen schön carmoisinroth. Durch Salpetersäure wird es zersetzt. Salzsäure und Ammoniak wirken auf es nicht ein. Bei dem Kochen desselben mit Kali wird Ammoniak entwickelt, und Opiansäure ist in der Lösung enthalten. Die Zusammensetzung dieser Substanz (nach dem Trocknen bei 100°) ist $C_{60}H_{29}NO_{26}$.

	berechnet		gefunden	
C_{60}	360	58,91	59,16	59,04
H_{29}	29	4,74	4,97	4,99
N	14	2,29	2,18	2,06
O_{26}	208	34,06	33,69	33,91
	611	100,00	100,00	100,00.

Anderson hatte diese Verbindung zuerst für Wöhler's Opiammon *) gehalten, von dem sich das Teropiammon indefs auch noch dadurch unterscheidet, dafs bei der Zersetzung des letztern durch Kali sich keine Xanthopensäure bildet. Doch steht nach Anderson das Teropiammon zu dem Opiammon in naher Beziehung, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

2 Aeq.	Opiansäure	$C_{40}H_{20}O_{20}$	3 Aeq.	Opiansäure	$C_{60}H_{30}O_{30}$
1 „	Ammoniak	H_3N	1 „	Ammoniak	H_3N
		$C_{40}H_{23}NO_{20}$			$C_{60}H_{33}NO_{30}$
4 „	Wasser	$H_4\ O_4$	4 „	Wasser	$H_4\ O_4$
1 „	Opiammon	$C_{40}H_{19}NO_{16}$	1 „	Teropiammon	$C_{60}H_{29}NO_{26}$

In Beziehung auf die Bildung aus 3 Aeq. Opiansäure hat Anderson der in Rede stehenden Verbindung die Bezeichnung Teropiammon gegeben, und schlägt vor, die aus 2 Aeq. Opiansäure sich ableitende Verbindung (Wöhler's Opiammon) als Binopiammon zu bezeichnen. Das Teropiammon hält Anderson für das Resultat secundärer Zersetzung, und es schien sich vorzugsweise dann zu bilden, wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf das Narcotin sehr mäfsig statt hatte, während es bei länger andauernder Einwirkung der Salpetersäure niemals in gröfserer Menge erhalten wurde.

Die Flüssigkeit, von welcher das Teropiammon getrennt wurde, ist gelb, und scheidet bei Uebersättigung mit Kali ein krystallinisches Pulver ab. Dieses wurde als Cotarnin erkannt, welches auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. In der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher sich das Cotarnin abgeschieden hatte, wurden Opiansäure, Hemipinsäure und eine andere, als Opianyl bezeichnete Substanz gefunden. Doch waren diese verschiedenen Substanzen nicht stets alle vorhanden; Opiansäure und Opianyl fehlten zuweilen gänzlich, und das letztere fand sich nur, wenn die Bedingungen der

*) Diese Annalen L, 6.

Oxydation genau eingehalten waren. Zur Darstellung dieser letzteren Substanzen wird die alkalische Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft und die anschiefsenden Krystalle von salpetersaurem Kali entfernt. Die syrupartige Mutterflüssigkeit wird mit Alkohol behandelt, um das kohlensaure Kali zu beseitigen, der Alkohol abdestillirt und der erhaltene Rückstand mit Salzsäure versetzt, wo ein Niederschlag sich bildet, welcher die Opiansäure, die Hemipinsäure und das Opianyl enthält.

Opianyl. — Opianyl bildet sich nur, wenn die Oxydation sehr mäfsig vor sich ging; wiederholter Versuche ungeachtet liefs sich kein Mittel ausfindig machen, die Einwirkung so zu mäfsigen, dafs die Bildung von Opianyl in dem Willen des Operirenden stehe. Um diese Substanz rein zu erhalten, wird der eben erwähnte, durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag in einer grofsen Menge siedenden Wassers gelöst. Bei dem Abkühlen der Lösung krystallisirt Opianyl heraus, gemengt mit etwas Opiansäure, wenn die zur Auflösung angewendete Menge Wasser nicht grofs genug gewesen war. Diese Krystalle werden durch Auflösen in siedendem Wasser und in Alkohol gereinigt. Einmal wurde Opianyl zusammen mit Hemipinsäure, und nur mit Spuren von Opiansäure erhalten, und in diesem Falle liefs sich die Reinigung zweckmäfsig so bewerkstelligen, dafs die Krystalle in Wasser gelöst, mittelst einer Lösung von einfach-essigsaurem Bleioxyd hemipinsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen und die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft wurde, wo sich Opianyl in farblosen Krystallen ausschied, die durch Auflösen in siedendem Wasser gereinigt wurden.

Opianyl wird so in langen farblosen Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig löslich, in heifsem Wasser löslicher sind. Wird es mit einer Quantität Wasser gekocht,

die zur vollständigen Auflösung nicht hinreicht, so schmilzt es unter der Flüssigkeit; aber im trocknen Zustand schmilzt es erst bei 110° C. und erstarrt dann bei 104°,5. Es löst sich sowohl in Alkohol als auch in Aether. Schwefelsäure bildet damit in der Kälte eine farblose Lösung, die bei dem Erwärmen eine schöne und characteristische Purpurfarbe annimmt. Durch kochende Salpetersäure wird es zersetzt. In wässerigem Kali, Natron und Ammoniak ist es nicht löslicher als in reinem Wasser, und mit Metalloxyden geht es nicht Verbindungen ein. Bei 100° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_8$.

	berechnet		gefunden		
C_{20}	120	61,85	61,49	61,76	61,65
H_{10}	10	5,15	5,32	5,43	5,21
O_8	64	33,00	33,19	32,81	33,14
	194	100,00	100,00	100,00	100,00.

Opianyl zeigt eine interessante Beziehung zu Opiansäure und Hemipinsäure, wenn für die erstere die von Berzelius*) aufgestellte Formel angenommen wird, und für die letztere ein doppelt so grofses Atomgewicht, als Wöhler ihr beilegte. Dann hat man

Opianyl	$C_{20}H_{10}O_8$
Opiansäure	$C_{20}H_{10}O_{10}$
Hemipinsäure	$C_{20}H_{10}O_{12}$,

wie wenn diese drei Verbindungen verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals wären.

Die Ableitung das Opianyls von dem Narcotin ist sehr einfach. 2 Aeq. Wasserstoff des Narcotins werden durch die Salpetersäure oxydirt, und der Rest zerfällt zu Opianyl und Cotarnin :

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narcotin.}} + 2\ O = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin.}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_8}_{\text{Opianyl.}} + 2\ HO.$$

*) Berzelius' Jahresbericht XXIV, 419.

Dasselbe Schema, bei Zusatz von weiteren 2 oder 4 Aeq. Sauerstoff, repräsentirt auch die Bildungsweise der Opiansäure und der Hemipinsäure aus Narcotin, und giebt dafür eine einfachere Erklärung, als die von Blyth *) in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Platinchlorids auf Narcotin aufgestellte ist. Nach der letztern wäre Kohlensäureentwicklung hierbei wesentlich; das Auftreten dieses Gases, welches von Blyth wirklich bei der Einwirkung beobachtet wurde, schien Anderson indefs stets das Product einer secundären Zersetzung zu seyn, und diese Anschauungsweise findet nach Anderson durch die Bildung des Teropiammons Bestätigung, wobei Salpetersäure in der gemäfsigtesten Weise auf Narcotin einwirkt, und dessen Bildung nothwendig von Kohlensäureentwicklung begleitet seyn mufs.

Von anderen Beziehungen des Opianyls zum Narcotin hebt Anderson noch folgende hervor. Wird 1 Aeq. Cotarnin = $C_{26}H_{13}NO_6$ von 1 Aeq. Narcotin = $C_{46}H_{25}NO_{14}$ abgezogen, so bleibt als Rest $C_{20}H_{12}O_8$. Diese Zusammensetzung der mit Cotarnin zu Narcotin vereinigten Substanz kann als *Opianylwasserstoff* gedeutet werden, welches zu Opianyl in derselben Beziehung stünde, wie Alloxantin zu Alloxan, und dessen Darstellung im isolirten Zustand von Interesse wäre. Letztere gelang indefs Anderson nicht. Er versuchte die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Opianyl, aber keine Umsetzung trat ein, und auch durch die Gährung von Narcotin wurde der gewünschte Erfolg nicht erreicht. Anderson hält es für möglich, dafs Wöhler's Sulfopiansäure $C_{20}H_{10}O_8 + S_2$ einige Beziehungen zu dieser Substanz bieten möge.

Opianylhydrat. — Anderson erhielt Einmal bei der Zersetzung des Narcotins einen dem Opianyl in den meisten

*) Diese Annalen L, 29.

Eigenschaften sehr ähnlichen Körper, der aber schon bei 96°,1 C. schmolz, und dessen Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100°) der Formel $C_{20}H_{10}O_{8}$ + HO entsprach.

	berechnet		gefunden	
C_{20}	120	59,11	58,83	58,84
H_{11}	11	5,41	5,17	5,42
O_{9}	72	35,48	36,00	35,74
	203	100,00	100,00	100,00.

Er erhielt diesen Körper indefs nicht wieder, und es fehlte defshalb das Material für genauere Untersuchung.

Opiansäure wird durch Abdampfen der Flüssigkeit, aus welcher sich das Opianyl abschied, erhalten. Anderson's Analysen von (bei 100° getrockneter) Opiansäure stimmen mit der von Berzelius vorgeschlagenen Formel $C_{20}H_{10}O_{10}$, welcher Anderson den Vorzug vor der durch Wöhler aufgestellten Formel $C_{20}H_{9}O_{10}$ giebt, nach welcher letzteren sich nur 4,30 pC. Wasserstoff berechnen.

	berechnet		gefunden		
C_{20}	120	57,14	56,99	57,12	56,96
H_{10}	10	4,76	5,07	4,93	4,98
O_{10}	80	38,10	37,94	37,95	38,06
	210	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die letzte dieser Analysen war mit Opiansäure angestellt, die durch Zersetzung von Teropiammonium mittelst Kali bereitet war.

Opiansäure-Aether, welchen Wöhler durch die Einwirkung von salzsaurem Gas auf eine Mischung von Opiansäure und Alkohol nicht erhielt, wurde von Anderson doch einmal zufällig auf diese Art erhalten, nach dem Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung von opiansaurem Kali, die bei der Darstellung der Opiansäure von dem überschüssigen kohlensauren Kali getrennt worden war. Er bildet farblose Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und in

Aether leicht löslich sind; er schmilzt unter Wasser und im trockenen Zustand bei 92°,2 C. Anderson bestätigte die Zusammensetzung C_4H_5O, $C_{20}H_9O_9$.

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	60,50	59,86
H_{14}	14	5,88	5,90
O_{10}	80	33,62	34,24
	238	100,00	100,00.

Hemipinsäure wird bei weiterem Abdampfen der Lösung, aus welcher die Opiansäure sich abgeschieden hatte, erhalten. Sie läfst sich farblos und frei von Opiansäure dadurch erhalten, dafs man die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällt und das ausgewaschene hemipinsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Anderson nimmt für die Zusammensetzung dieser Säure die Formel $C_{20}H_{10}O_{12}$, das Doppelte der von Wöhler aufgestellten Formel, an.

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	53,14	53,17
H_{10}	10	4,42	4,64
O_{12}	96	42,44	42,19
	226	100,00	100,00.

Die Verdoppelung der Wöhler'schen Formel gründet Anderson theils auf die Beziehungen der Hemipinsäure zu Opianyl und Opiansäure, theils auf die Untersuchung eines sauren Kalisalzes und einer sauren Aetherart der Hemipinsäure, wonach er diese für zweibasisch hält.

Saures hemipinsaures Kali wird in Form dicker sechsseitiger Tafeln erhalten, wenn man von zwei gleichen Mengen Hemipinsäure die eine mit Kali neutralisirt und nach Zusatz der anderen abdampft. Es ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Es reagirt stark sauer. Bei 100° getrocknet ist es KO, HO, $C_{20}H_8O_{10}$.

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	45,42	45,04
H_9	9	3,40	3,46
O_{11}	88	33,32	—
KO	47,2	17,86	17,88
	264,2	100,00.	

Das krystallisirte Salz enthält noch 5 Aeq. Krystallwasser (der Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100° wurde gefunden = 14,43 pC., er berechnet sich zu 14,55 pC.).

Neutrales hemipinsaures Kali ist ein sehr leichtlösliches, nur schwierig krystallisirbares Salz.

Neutrales hemipinsaures Silberoxyd ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, bei 100° getrocknet 2 AgO, $C_{20}H_8O_{10}$ (es berechnen sich 49,09 pC. Silber; 49,34 pC. wurden gefunden).

Saurer Hemipinsäure-Aether. Aetherhemipinsäure. — Diese Verbindung wird dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol. Man erhält sie in Büscheln voluminöser Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem Wasser sind. Die Verbindung schmilzt bei 132°,2 C., aber unter Wasser wird sie schon bei dem Sieden desselben zu einer durchsichtigen Flüssigkeit. Sie reagirt stark sauer Ihre wässerige Lösung fällt nicht die Bleioxyd- und Silberoxydsalze, giebt aber mit Eisenchlorid einen voluminösen bräunlichgelben Niederschlag. Sie löst sich leicht in Kali und aus dieser Lösung wird beim Kochen Alkohol frei. Die bei 100° getrocknete Verbindung ist C_4H_5O, HO, $C_{20}H_8O_{10}$.

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	56,69	56,45
H_{14}	14	5,51	5,67
O_{12}	96	37,80	37,88
	254	100,00	100,00.

Die krystallisirte Verbindung enthält noch 3 Aeq. Wasser (der Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100° würde gefunden = 9,93 pC.; er berechnet sich = 9,60 pC.).

Obgleich diese Verbindung deutlich saure Eigenschaften besitzt und sich mit Basen vereinigen kann, gelang es doch Anderson nicht, reine Salze derselben darzustellen. Das Barytsalz wurde durch Digeriren einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt in Büscheln kleiner Nadeln erhalten, aber nicht rein genug für die Analyse; auch scheint es sehr leicht sich zu zersetzen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Cotarnin.

Die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Cotarnin sind sehr mannichfaltig, und verschiedene Zersetzungen scheinen gleichzeitig vor sich zu gehen, deren jede verschiedene Producte liefert. Wird concentrirte Säure angewendet, so entsteht Oxalsäure; aber bei Anwendung verdünnterer Salpetersäure entsteht eine andere Säure, die in der Salpetersäure gelöst bleibt.

Die Darstellung dieser Säure ist nicht leicht; es ist von besonderer Wichtigkeit, dafs die Salpetersäure in nicht allzugrofsem Ueberschufs angewendet werde, theils weil dadurch die Einwirkung zu weit getrieben werden könnte, theils wegen der Schwierigkeit, die gesuchte Säure von einem sehr grofsen Ueberschufs von Salpetersäure abzuscheiden. Da die gesuchte Substanz fähig ist, noch weiter, unter Bildung von Oxalsäure, oxydirt zu werden, so ist es nicht räthlich, ihre Abscheidung durch Abdampfen der Lösung in Salpetersäure zu versuchen. Die beste Methode ist, das Cotarnin in Salpetersäure, die mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt ist, aufzulösen, dann concentrirte Salpetersäure zuzusetzen und die Mischung zum Sieden zu erhitzen. Rothe Dämpfe werden reichlich entwickelt; nach einiger Zeit wird eine Probe

der Flüssigkeit herausgenommen und mit viel Alkohol und Aether vermischt. Bilden sich in dieser Probe nach kurzem Stehen Krystalle, so wird die ganze Flüssigkeit in derselben Weise behandelt; erscheinen die Krystalle nicht, so wird das Digeriren etwas länger fortgesetzt, eine neue Probe gemacht, und so fortgefahren, bis der rechte Punct erreicht ist. Die mit Alkohol und Aether gemischte Flüssigkeit läfst man 24 Stunden lang stehen, und trennt die ausgeschiedenen Krystalle durch Filtration. Diese Substanz stimmt in allen Puncten mit der Apophyllensäure überein, welche Wöhler *) entdeckte, aber nicht in einer für die Analyse hinreichenden Menge erhielt.

Apophyllensäure. — Diese Säure zeigt, durch Umkrystallisiren (wenn nöthig unter Mitwirkung von Thierkohle) gereinigt, alle von Wöhler für sie angegebenen Eigenschaften, und kann in wasserhaltigen oder in wasserfreien Krystallen erhalten werden. Sie ist löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether. Sie löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure. Sie schmilzt bei 205° C., und erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Alle ihre Salze sind sehr leichtlöslich. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure führte zu der Formel $C_{16}H_7NO_8$.

	berechnet		gefunden	
C_{16}	96	53,04	52,70	52,88
H_7	7	3,86	3,88	4,12
N	14	7,73	7,37	—
O_8	64	35,37	36,05	—
	181	100,00	100,00.	

Die Analyse des Silbersalzes bestätigte diese Formel. Die Bildung der Apophyllensäure aus Cotarnin kann nicht

*) Diese Annalen L, 24.

durch eine einfache Gleichung ausgedrückt werden, da gleichzeitig mit ihr noch andere, nicht näher untersuchte Substanzen entstehen. Anderson macht auf folgende Beziehungen aufmerksam :

$$\begin{array}{ll} \text{Cotarnin} + 2\,O & C_{26}H_{13}NO_8 \\ \text{Apophyllensäure} & \underline{C_{16}H_7\,NO_8} \\ & C_{10}H_6, \end{array}$$

konnte indefs nicht entscheiden, ob die Atomengruppe $C_{10}H_6$ in eine besondere Verbindung übergeht oder gänzlich oxydirt wird, welches letztere er für möglich hält. Die Zusammensetzung der Apophyllensäure unterscheidet sich von der der Anthranilsäure durch den Mehrgehalt an 2 Aeq. Kohlensäure :

$$\underset{\text{Apophyllensäure.}}{C_{16}H_7NO_8} = \underset{\text{Anthranilsäure.}}{C_{14}H_7NO_4} + 2\,CO_2.$$

Nach Wöhler's Angabe giebt die Apophyllensäure bei der Destillation Chinolin; Anderson hielt es für wahrscheinlicher, dafs sich dabei Anilin bilde :

$$C_{16}H_7NO_8 - 4\,CO_2 = C_{12}H_7N.$$

Bei der Destillation der Apophyllensäure erhielt Anderson etwas von einer schwach aromatisch riechenden Base, die indefs mit Chlorkalk die Anilinreaction nicht gab, aber in zu geringer Menge, als dafs eine Analyse derselben möglich gewesen wäre. Uebrigens geht bei der Destillation jener Säure auch zugleich ein Oel über, welches keine basischen Eigenschaften besitzt.

Apophyllensaures Silberoxyd. — Dieses Salz kann nur durch Digeriren der Säure mit feuchtem kohlensaurem Silberoxyd, und Fällen mittelst einer Mischung von Alkohol und Aether erhalten werden. Es schlägt sich als krystallinisches Pulver nieder, welches leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist. Es explodirt nicht bei dem Erhitzen, sondern verbrennt langsam und hinterläfst metallisches Silber. Seine Zusammensetzung ist $AgO, C_{16}H_6NO_7$.

	berechnet		gefunden	
C_{16}	96	33,22	32,65	—
H_6	6	2,08	2,30	—
N	14	4,85	—	—
O_8	64	22,33	—	—
Ag	108,1	37,52	37,39	37,27
	288,1	100,00.		

Apophyllensaures und salpetersaures Silberoxyd. — Bei dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einem Alkalisalz der Apophyllensäure entsteht ein wenig lösliches krystallinisches Salz, das bei dem Erhitzen heftig explodirt und von Wöhler als apophyllensaures Silberoxyd beschrieben wurde. Anderson nimmt dafür die Zusammensetzung $AgO, C_{16}H_6NO_7 + AgO, NO_5$ an.

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	20,95	20,92
H_6	6	1,30	3,20
N_2	28	6,11	—
O_{14}	112	24,44	—
Ag_2	216,2	47,20	49,70
	458,2	100,00.	

Apophyllensaures Ammoniak bildet sehr kleine prismatische Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser sind. — *Apophyllensaurer Baryt* wird durch Digeriren der Säure mit kohlensaurem Baryt und Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit erhalten, wo er in warzenförmigen Krystallen sich ausscheidet.

Einmal erhielt Anderson, zusammen mit Apophyllensäure, eine andere in gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche sauer reagirte, in Wasser leicht löslich war, und beim Erhitzen zu einer gelben, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmolz. Die Analyse dieser, bei

100° getrockneten Substanz entsprach nahezu der Formel $C_{36}H_{13}NO_{14}$.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	60,85	61,24
H_{13}	13	3,66	3,94
N	14	3,94	4,16
O_{14}	112	31,55	30,66
	355	100,00	100,00.

Mangel an Material verhinderte eine genauere Untersuchung. Noch eine andere Substanz zeigte sich ein anderes Mal, welche 55,80 pC. Kohlenstoff und 3,94 pC. Wasserstoff enthielt; eine Stickstoffbestimmung konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Wird die Lösung, aus welcher sich die Apophyllensäure ausgeschieden hatte, der Destillation unterworfen, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Kali den Geruch nach einer flüchtigen Base entwickelt. Um diese Base zu erhalten, setzte Anderson der syrupartigen Flüssigkeit einen bedeutenden Ueberschufs von Kali zu, und destillirte die Mischung. Eine stark alkalische Flüssigkeit ging über, welche mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft wurde; der Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung gab bei dem Abdestilliren des Alkohols ein in schönen Blättchen anschiefsendes Salz, das mit Platinchlorid ein goldgelbes Doppelsalz bildete; letzteres erwies sich bei der Analyse als das Doppelsalz von Platinchlorid mit salzsaurem Methylamin. Ein anderes Mal liefs sich die Gegenwart von Aethylamin nachweisen, und Anzeigen ergaben sich, dafs noch andere Basen mit einem viel höheren Atomgewicht auftreten können.

Analyse des Blättertellurs;

von *Ph. Schönlein.*

Aus den bis jetzt bekannt gewordenen Analysen des Blättertellurs, des häufigsten unter den seltenen Tellurerzen, läfst sich für seine Zusammensetzung keine wahrscheinliche Formel ableiten, obgleich es unzweifelhaft eine bestimmte Verbindung ist, da es, wiewohl sehr selten, in ausgebildeten Krystallen, oder, wie gewöhnlich, wenigstens deutlich blättrig krystallinisch und von vollkommen homogener Beschaffenheit vorkommt.

Es ist von Klaproth*), Brandes**) und Berthier***) analysirt worden mit folgenden Resultaten:

	Blei	Gold	Silber	Kupfer	Tellur	Antimon	Schwefel
Klaproth . .	54,00	9,00	0,5	1,30	32,20	—	3,00
Brandes . . .	55,49	8,44	Spur	1,14	31,96	—	3,07
Berthier . .	63,10	6,70	—	1,00	13,00	4,50	11,70

Petz †) untersuchte es nur auf den Goldgehalt, den er in 3 verschiedenen Proben zwischen 8,54, 7,81 und 6,48 variirend fand.

Es war daher eine neue Analyse wünschenswerth, die ich Hrn. Schönlein in meinem Laboratorium auszuführen veranlafste und zu der mich meine Freunde A. Löwe in Wien und G. Rose mit Material versahen. Die zur Analyse angewandten ausgesuchten Stückchen waren vollkommen frei

---

*) Beiträge III, 32.

**) Schweigger's Journal XXXV, 409.

***) Ann. de Chim. et de Phys. LI, 105.

†) Pogg. Ann. LVII, 478.

von fremder Beimengung; sie zeigten sich selbst unter starker Vergröſserung vollkommen homogen und besaſsen alle Eigenschaften, die in den Lehrbüchern der Mineralogie vom Blättertellur angegeben werden.

Schönlein's weiter unten beschriebene Analysen haben im Mittel folgende Zusammensetzung gegeben :

Blei	51
Gold	9
Kupfer u. Silber .	1
Tellur	30
Schwefel . . .	9.

Ein Antimongehalt, auf den das Mineral durch besondere Versuche geprüft wurde, konnte nicht entdeckt werden; es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, daſs Berthier unreines Material hatte, welchem Schwefelantimon beigemengt war, um so mehr, als man an manchen Stufen das beigemengte Schwefelantimon (Federerz) schon mit bloſsen Augen sehen kann.

Die obige procentische Zusammensetzung giebt, mit Vernachlässigung der kleinen Kupfer- und Silbermenge, am übereinstimmendsten folgende Aequivalentverhältnisse : Pb^{11}, Au, $Te^{11}S^{18}$, denen folgende procentische Zusammensetzung entspricht :

Blei . .	50,65
Gold . .	8,74
Tellur .	31,36
Schwefel	9,24.

Da Blei und Gold fast allein schon hinreichend sind, allen Schwefel zu PbS und AuS aufzunehmen, so ist es klar, daſs ein Theil des Schwefels mit Tellur zusammenliegen müsse, und zwar am wahrscheinlichsten zu dem der tellurigen Säure analogen Schwefeltellur, dem tellurigen Sulfid = TeS^2, daſs also überhaupt das Mineral ein Schwefelsalz seyn werde,

gebildet aus Schwefeltellur als electronegativem Glied, verbunden mit Schwefelblei, Tellurblei und Tellurgold als Basen. In der That scheint mir die gefundene Zusammensetzung am wahrscheinlichsten durch folgende Formel ausgedrückt werden zu können:

$$\left.\begin{array}{r} 5\ PbS \\ 6\ PbTe \\ AuTe \end{array}\right\} + 4\ TeS^2.$$

Hierbei mufs freilich vorausgesetzt werden, was man factisch noch nicht weifs, dafs Schwefelblei, Tellurblei und Tellurgold isomorph seyen und sich in variirenden Mengen vertreten können. Da sich die Schwefelmenge im Schwefeltellur zu der Schwefel- und der vertretenden Tellurmenge im Schwefelblei, Tellurblei und Tellurgold wie 8 : 12, also wie 2 : 3 verhalten, so würde der einfachste Ausdruck für die eigentliche Zusammensetzung des Blättererzes seyn:

$$3\ PbS + TeS^2,$$

wobei im ersten Gliede ein Theil des Schwefelbleis durch Tellurblei, Tellurgold und eine kleine Menge Tellursilber und Tellurkupfer vertreten wäre.

W.

I. 0,753 Grm. fein geriebenes Mineral wurden durch Königswasser vollständig zersetzt, die Lösung, zur Austreibung aller Schwefelsäure, im Wasserbade eingedampft, und die Masse in verdünnter Weinsäure aufgelöst. Es blieb ein weifser Rückstand, der zuerst mit heifsem Wasser, hierauf mit Ammoniak ausgewaschen wurde. Nach dem Glühen wog er 0,2995. Er war reines schwefelsaures Bleioxyd, enthaltend 0,1946 Blei.

Salzsäure fällte aus dem Ammoniak kein Chlorsilber, Schwefelammonium dagegen fällte 0,0045 Schwefelsilber = 0,0039 Silber.

Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis zu einem kleinen Volumen eingedampft und mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt. Hierdurch wurden Tellur und Gold als schwarzer Niederschlag gefällt, gemengt mit schwefelsaurem Bleioxyd. Letzteres wurde durch weinsaures Ammoniak ausgezogen.

Aus dem Tellurgold wurde das Tellur durch Salpetersäure ausgezogen. Nach dem Glühen wog das Gold 0,069 Grm.

Die vom Tellurgold abfiltrirte Flüssigkeit wurde wiederum durch Eindampfen concentrirt und nochmals mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt, wodurch noch ein Antheil Tellur vermischt mit schwefelsaurem Bleioxyd gefällt wurde. Dieselbe Operation wurde ein drittes Mal wiederholt.

Aus der Lösung in weinsaurem Ammoniak wurde das Blei durch Schwefelammonium gefällt. Das Schwefelblei wog 0,2455 = 0,1787 Blei. Im Ganzen wurden also 0,3733 Blei gefunden.

Die vom Golde abfiltrirte Lösung des Tellurs in Salpetersäure wurde mit Salzsäure versetzt, eingedampft und das Tellur durch schwefligsaures Ammoniak gefällt. Es wurde mit dem übrigen vereinigt und mit verdünnter schwefliger Säure, zuletzt mit Wasser gewaschen. Es wog 0,1035.

Die von den Gold- und Tellurniederschlägen getrennte Flüssigkeit, welche nur noch Kupfer enthalten sollte, enthielt, wie es sich bald zeigte, auch noch Tellur. Sie wurde mit Kali im Ueberschufs versetzt und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es entstand ein schwarzer Niederschlag, der 0,011 wog und aus Schwefelkupfer bestand, entsprechend 0,007 Kupfer. Vor dem Löthrohr zeigte er noch einen kleinen Bleigehalt.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, wodurch ein rothbrauner, nach dem Trocknen dunkelbrauner Niederschlag von Schwefeltellur

entstand, aus dem noch 0,121 Tellur erhalten wurden, im Ganzen also 0,2245 Tellur.

II. 0,6475 Grm. wurden mit 3 Grm. Schwefel und eben so viel kohlensaurem Kali im Porcellantiegel zusammengeschmolzen, die Masse mit Wasser behandelt, der Rückstand ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd geglüht. Es wog 0,3812 Grm.

Aus der braunen Lösung wurden Tellur und Gold durch verdünnte Schwefelsäure als Schwefelmetalle gefällt und nachher in Königswasser aufgelöst. Die Trennung beider geschah dann wie oben. Es wurde 0,0575 Gold erhalten. Vom Tellur ging durch einen Unfall ein Theil verloren. Das Uebrige wurde durch schweflige Säure gefällt. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit konnte Antimon nicht entdeckt werden.

III. 0,811 Grm. Mineral wurden in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glas in einem darüber geleiteten Strom von getrocknetem, arsenikfreiem Wasserstoffgas so stark erhitzt, als es mit der grofsen Spirituslampe möglich war. Sehr bald trat die Bildung von Schwefelwasserstoffgas ein, erkennbar an seinem Geruch und an der Art, wie es eine Lösung von Bleisalz, Zinksalz und Mangansalz fällte. Es enthielt keine Spur Tellurwasserstoffgas, wie aus der Art zu verbrennen und aus dem Umstand hervorging, dafs seine Lösung in Wasser an der Luft nur Schwefel und kein Tellur abschied.

In dem oberen, weniger heifsen Theil der Kugel bildete sich ein metallisches und krystallinisches Sublimat, und etwas entfernt davon in der Röhre ein rother Anflug von Selen.

Die Mineralstückchen veränderten dabei sehr ihr Ansehen, sie wurden stahlgrau und sehr krystallinisch. Der Versuch wurde unterbrochen, als sich kein Schwefelwasserstoff mehr bildete.

Es wurden folgende Gewichte gefunden:

	Grm.	Procente
Krystallinischer Rückstand	0,693	35,450
Metall. Sublimat	0,040	4,933
Weggegangen	0,078	9,617
	0,811	100,000.

Das metallische Sublimat war reines Tellur.

Der krystallinische Rückstand wurde mit Salpetersäure digerirt, worin er sich mit Zurücklassung eines schwarzen Körpers auflöste.

Derselbe war Tellurgold. Er wurde in Königswasser gelöst, die Salpetersäure abgedampft und das Gold mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt. Es wog 0,0735.

Aus der davon abfiltrirten Lösung wurde das Tellur durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und das Schwefeltellur nachher in Königswasser gelöst.

Die salpetersaure Lösung von der ursprünglichen Behandlung des krystallinischen Rückstandes, welche das Blei, Kupfer, Silber, und noch Tellur enthalten mufste, wurde mit Kali und darauf mit Schwefelkalium im Ueberschufs versetzt und der schwarze Niederschlag damit digerirt. Er wurde abfiltrirt, mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt und alles Blei durch Schwefelsäure gefällt. Es wurden 0,612 schwefelsaures Bleioxyd erhalten, enthaltend 0,4142 Blei. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Concentriren kein Chlorsilber mit Salzsäure. Sie wurde abgedampft und der Rückstand geglüht. Es blieben 0,014 schwarzes Kupferoxyd = 0,0118 Kupfer.

Aus der Schwefelalkalilösung wurde das Schwefeltellur durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, in Königswasser gelöst, und aus der concentrirten Lösung das Tellur durch schwefligsaures Ammoniak gefällt. Mit der anderen Tellurmenge wurden im Ganzen 0,2406 Tellur erhalten.

IV. 0,632 Grm. Blättererz wurden in einer Röhre bei Glühhitze durch trockenes Chlorgas zersetzt, das Gas in einem geeigneten Apparat durch salzsäure- und weinsäurehaltiges Wasser geleitet und in diesem nachher auch das ganze Sublimat von Chlortellur aufgelöst. Durch Fällung mit Chlorbarium wurden 0,487 schwefelsaurer Baryt erhalten. Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile verunglückte.

V. 0,690 Grm. Blättererz wurden mit 2 Grm. Salpeter und 1,5 Grm. trocknem kohlensaurem Natron innig vermischt und geschmolzen. Bei der Auflösung der Masse in Wasser und Behandlung des Rückstandes mit concentrirter Salzsäure wurden 0,068 Gold erhalten.

Die alkalische Lösung mit der davon abfiltrirten Flüssigkeit gesättigt, gab mit Chlorbarium 0,520 schwefelsauren Baryt.

Diese 5 Analysen geben demnach für das Blättertellur folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Blei . .	50,776	51,012	51,060	—	—
Gold .	9,112	8,372	9,061	—	9,856
Silber .	0,530	—	—	—	—
Kupfer .	0,993	—	—	—	—
Tellur .	30,523	—	29,667	—	—
Schwefel	8,066	—	9,617	10,591	10,540
Selen	—	—	Spur	—	—

Es ist aller Grund vorhanden anzunehmen, dafs die Schwefelbestimmung Nr. III, durch Wegführung des Schwefels mit Wasserstoffgas, die genaueste ist. In Nr. I ist der Verlust als Schwefel genommen.

Versuche über die Wirkung des Tellurs auf den lebenden Organismus;

von *K. Hansen* aus Norwegen.

Da Veranstaltungen getroffen sind, dafs das Tellur bei der technischen Verarbeitung der Siebenbürgischen tellurhaltigen Golderze nicht mehr, wie bisher, verloren geht *), und alle Aussicht vorhanden ist, dafs dieser bis jetzt so seltene Körper zugänglicher und wohlfeiler werden wird, war es von Interesse, über seine physiologische Wirkungsweise auf den lebenden Organismus Versuche anzustellen, schon aus dem Gesichtspunkt, dafs es vielleicht ganz eigenthümliche Wirkungen hervorbringen und vielleicht in irgend einer Form als Medicament in der Heilkunde Anwendung finden könne. Aufgefordert von meinem hochgeehrten Lehrer, Hrn. Prof. Wöhler, und von demselben mit Material versehen, habe ich in dessen Laboratorium zur Beantwortung dieser Frage einige Versuche angestellt, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will, nachdem ich das Wenige vorausgeschickt habe, was bereits Chr. Gmelin **) hierüber angegeben hat.

Dieser gab einem Hunde 3 Grän tellurige Säure (Telluroxyd) und einem Kaninchen im Laufe von 3 Tagen 14 Gran. Der Hund verlor gleich nach dem Einnehmen seine Munterkeit und seinen Appetit, erholte sich aber nach einem Tage wieder; das Kaninchen frafs wie gewöhnlich während der Dauer des Versuches, wurde aber am Morgen des 4. Tages todt gefunden. Bei Oeffnung der Bauchhöhle zeigte sich ein

---

*) Diese Annalen LXXXIV, 70.

**) Versuche über die Wirkungen des Baryts, Strontians etc. auf den thierischen Organismus. Tübingen 1824. S. 43.

eigenthümlicher knoblauchartiger Geruch. Die Schleimhaut des Magens und des Darmcanals war wie aufgelöst, die Wände derselben mit einem zähen, dicken Schleim bedeckt, der vom Pylorus ab bis zum Rectum schwarz gefärbt war. Die Leber war auf der Oberfläche mit rothen inflammatorischen Pünktchen bedeckt, die Gallenblase voll; das Herz mit Coagulum gefüllt, die übrigen Eingeweide normal. Das Blutserum war violett. Vergebens habe ich nach einer Fortsetzung dieser Versuche bei andern Forschern gesucht. Kohlreuter allein bemerkt, dafs Telluroxydsalze stark brechenerregend wirken. Christison in seinem „Treatise on poisons" (fourth edition, 1845) hat die meisten übrigen Versuche von Gmelin aufgenommen, spricht aber nicht von den mit Tellur angestellten. Ebensowenig hat Orfila in seinem „Traité de toxicologie" (cinquième édition, 1852) Versuche über Tellur erwähnt.

Bei den von mir angestellten Versuchen wandte ich theils tellurige Säure, theils, um es in einer löslicheren und folglich wirksameren Form zu haben, tellurigsaures Kali an.

Versuch 1. Einem munteren, wohlgenährten Hunde von mittlerer Gröfse wurden 0,3 Grm. (oder fast 5 Gran) saures tellurigsaures Kali, welches mit Hülfe einiger Tropfen Kalilauge in Wasser aufgelöst wurde, in den Magen eingespritzt. Das Thier verlor sogleich seine Munterkeit, war wie betäubt und legte sich ruhig hin. Schon nach einer Minute nahm sein Athem einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch an, der an den Geruch des von Wöhler beschriebenen Telluräthyls erinnerte. Nach 20 Minuten trat Erbrechen ein, welches sich im Laufe der ersten Stunde öfters wiederholte, der Appetit war verloren. Am folgenden Tage hatte sich das Thier erholt, roch aber stark knoblauchartig nach Tellur. Nachdem es etwas gefressen hatte, bekam es nochmals 0,3 Grm. des Salzes. Die Betäubung und das Erbrechen erfolgten wie am ersten Tage. Das Erbrochene so wie die Excremente waren schlei-

mig und schwarz gefärbt. Unter dem Mikroscope zeigte es sich, dafs diese Färbung von schwarzen Pünktchen herrührte, die sich durch Zusatz von Alkalien, Schwefelammonium oder Salzsäure nicht veränderten, aber schnell beim Erwärmen mit Salpetersäure aufgelöst wurden. Am Nachmittag desselben Tages bekam der Hund mit demselben Erfolge die dritte Portion von 0,3 Grm. In Allem also 0,9 Grm. oder über 14 Gran. Nach 3 Tagen hatte er sich vollkommen erholt, roch aber immer noch stark nach Tellur.

Versuch 2. Ich wandte hierbei die tellurige Säure rein an. Ein mittelgrofser Hund bekam 0,5 Grm. (= 8 Gran) davon auf einem Stück Fleisch; am folgenden Tage eine eben so grofse Dosis. Ich bemerkte dabei aber keine anderen Erscheinungen, als dafs sein Athem einen schwachen Tellurgeruch bekommen hatte und dafs die Excremente am 2. Tage etwas schwarz gefärbt waren.

Am 3. Tage bekam er 0,7 Grm. (= 11 Gran) saures tellurigsaures Kali in aufgelöster Form. Der Geruch stellte sich nach einer Minute in viel stärkerem Grade ein; es entstand Erbrechen von schleimigen, schwarzgraulichen Massen; die Excremente waren schwarz gefärbt. Sie zeigten gegen Reagentien dasselbe Verhalten, wie die oben erwähnten. Am 4. Tage wurden diesem Hunde noch 0,7 Grm. desselben Salzes in den Magen eingebracht. Nach einer halben Stunde trat Erbrechen ein und Auslaufen eines zähen Schleims aus dem Munde. Er hatte also im Ganzen 1,0 Grm. (= 16 Gran) tellurige Säure und 1,4 Grm. (= 22 Gran) saures tellurigsaures Salz bekommen. Am 7. Tage wurden ihm 0,5 Grm. (= 8 Gran) des Salzes in Lösung in die Vena jugularis eingespritzt. Es erfolgten einige Zuckungen, exoneratio alvi und nach 4 Minuten der Tod. Die Bauchhöhle wurde sogleich geöffnet, wobei der knoblauchartige Tellurgeruch stark bemerkbar war. Es fand sich darin ein halber Efslöffel

voll von einem serösen, klaren Exsudate, aber keine Zeichen eine Hyperämie oder Inflammation. Der Magen und die Gedärme enthielten etwas Galle, waren übrigens leer; sie zeigten keine Structurveränderungen. Die Wände derselben waren durch und durch blauschwarz gefärbt, so zwar, dafs die Färbung von Mucosa bis Serosa allmälig abnahm. Die Leber auf ihrer Oberfläche war etwas dunkler als gewöhnlich, mit einem Stich in das Graue, aber ohne inflammatorische Pünktchen, wie Gmelin es sah; die Milz war anscheinend normal; die Nieren aber durch ihre ganze Substanz blauschwarz gefärbt, ebenso alle Drüsen, selbst die Parotis. Die Wände der Harnblase waren bläulich, die rechte Herzkammer und die Hohlvenen von Blut strotzend; Lungen, ebenso Gehirn und Rückenmark von normalem Aussehen. Das Blutserum war nicht violett gefärbt. Die schwarze Färbung des Magens, der Gedärme, der Nieren und der Drüsen zeigte sich unter dem Mikroscope als von abgelagerten schwarzen Pünktchen herrührend, die sich gegen Reagentien verhielten, wie die oben angeführten. Der Harn reagirte sauer und roch entschieden nach Tellur.

Auf beiden Augen waren Cataracte; die Bulbi wurden ausgenommen und geöffnet, wobei sich ein deutlicher Tellurgeruch von den darin enthaltenen Flüssigkeiten verbreitete. Die näheren Beobachtungen über die Augen hat mein geehrter Freund, Hr. Dr. Schrader, angestellt und die Güte gehabt, folgende interessante Thatsachen mitzutheilen. „Auf der vorderen Fläche der Linse des linken Auges, nämlich in deren Centrum und den Scheiteln der Curven, war eine kreideweifse Masse abgelagert. Unter dem Mikroscope bestand dieselbe aus vereinzelten, meistens jedoch in dichten Häufchen abgelagerten Körnchen von verschiedener Gröfse, welche bei durchfallendem Lichte schwarz erschienen. Durch caustisches Natron wurden sie nicht verändert, ebensowenig durch Am-

moniak und Schwefelammonium, von concentrirter Essigsäure wurden sie langsam aufgelöst. Das Centrum der Linse war gleichmäfsig, aber ungleich schwächer getrübt und noch etwas durchsichtig. Die centrale Trübung rührte ebenfalls von solchen Ablagerungen her. Auf dem rechten Auge fand sich zwar eine ähnliche Deposition vor, jedoch in einem viel geringeren Grade.“

Der Harn, den das Thier in den letzten 48 Stunden gelassen hatte, die Leber und der Magen mit den Gedärmen wurden, jedes für sich, in drei verschiedenen Gefäfsen, zur Zerstörung aller organischen Materie, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure auf gewöhnliche Weise behandelt. Die Flüssigkeiten wurden nach gehörigem Kochen abfiltrirt, durch die Filtrate Schwefelwasserstoff geleitet, die erzeugten Niederschläge abfiltrirt, wiederum durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Lösung gebracht und dieser Lösung nach starker Concentration unter gelindem Erwärmen schweflige Säure zugesetzt. Es entstanden hierdurch schwarze Niederschläge, die sich schon durch die Entstehungsweise, so wie vor dem Löthrohr auf der Kohle durch den weifsen Beschlag und die blaue Färbung der Flamme als Tellur charakterisirten.

Versuch 3. Ein kleiner junger Hund bekam in 4 Tagen 1,2 Grm. (= 19 Gran) saures tellurigsaures Kali mit demselben Erfolge, den die früheren Versuche gemacht hatten. Am 9. Tage wurde er getödtet. Die Section bestätigte in allen Theilen die unter Nr. 2 gemachten Beobachtungen. Es konnten ebensowenig wie bei Nr. 2 die von Gmelin angeführten inflammatorischen Punkte der Leber wahrgenommen werden. Das Blutserum hatte eine normale Farbe.

Versuch 4. Bei diesem Versuche, wo ein Hund tellurigsaures Kali bekommen hatte, ist nur das Eigenthümliche hervorzuheben, dafs die Excremente schon nach einer halben Stunde nach der Eingabe des Salzes durch und durch schwarz

gefärbt waren. Es gesellten sich zu den vorher erwähnten gastrischen Erscheinungen noch starke Kolikanfälle, Tenesmus und Diarrhoe. Das Thier war aber schon vorher zu verschiedenen Versuchen verwendet worden, war daher ohnehin krank, so dafs man wohl nicht annehmen darf, dafs diese Erscheinungen allein den Wirkungen des Tellurs angehören, da sie sich nicht bei den anderen Versuchen zeigten.

Versuch 5. Ich entschlofs mich nun, die Wirkung des Tellurs an mir selbst zu prüfen, und nahm in dieser Absicht 7 Tage hindurch jeden Tag eine Stunde vor dem Mittagsessen eine bestimmte Dosis saures tellurigsaures Kali ein, mit Hülfe von etwas Kali in Wasser gelöst (also eigentlich als neutrales Salz). In den ersten 4 Tagen 0,04 Grm. (über ½ Gran), in den beiden folgenden 0,05 Grm. (fast 1 Gran), und am letzten Tage 0,08 Grm. (über 1 Gran). An den beiden ersten Tagen stellte sich Schläfrigkeit ein, die mich nöthigte, nach dem Essen gegen meine Gewohnheit eine halbe Stunde zu schlafen; im späteren Verlauf der Versuche fühlte ich diese Schläfrigkeit nicht mehr. In den ersten drei Tagen glaubte ich zu Mittag einen verstärkten Appetit zu bemerken, später aber hat sich dieser mehr und mehr vermindert. Nachdem ich am 7. Tage 0,08 Grm. des Salzes eingenommen hatte, regten sich Oppressionen in der Cardiagegend, Neigung zum Erbrechen, ohne dafs dieses jedoch erfolgte, und ungewöhnlich reichliche Speichelabsonderung; die Zunge war weifslich belegt und etwas angeschwollen, so dafs am Rande derselben sich die Eindrücke der Zähne stark zeigten. Der Appetit war verloren. Diese gastrischen Phänomene hörten erst nach 14 Tagen völlig auf. Die auffallendste Erscheinung hierbei war der knoblauchartige Tellurgeruch, den mein Athem annahm. Er zeigte sich merkwürdigerweise schon in den ersten Minuten nach der ersten Einnahme des Salzes und war selbst noch sieben Wochen später zu bemerken,

indem er anfangs so stark und für Andere so widrig geworden war, dafs ich mich von der Gesellschaft zurückziehen mufste. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dafs er von einer flüchtigen, dem Telluräthyl ähnlichen, organischen Tellurverbindung herrührt.

In dem 24 Stunden nach Beendigung dieser Versuche gelassenen Harn konnte ich keine Spur Tellur entdecken, wiewohl man vermuthen kann, dafs es im Verlaufe des Einnehmens auch in diesem enthalten gewesen sei.

Versuch 6. Mein Freund v. Röder nahm vor dem Mittagessen 0,04 Grm. (über 1/2 Gran) aufgelöstes saures tellurigsaures Kali ein. Schon nach wenigen Minuten nahm auch bei ihm der Athem den eigenthümlichen Knoblauchgeruch an, der sogleich Allen auffiel, die mit ihm sprachen, und die von dem Versuche nichts wufsten. Es stellte sich öfters leichtes Aufstofsen ein, er konnte aber gleich nachher, wie er meinte, mit mehr als gewöhnlichem Appetit essen, fühlte dann ungewöhnliche Schläfrigkeit und schlief wirklich ein. Im Laufe dieses Tages zeigten sich aufser dem Tellurgeruch keine weiteren Wirkungen. Den folgenden Tag nahm er eine Dosis von fast 1 Gran (0,05 Grm.) ein, bekam dadurch Aufstofsen, aber wieder, wie er meinte, verstärkten Appetit, ohne weitere Zufälle. Aber noch nach 8 Tagen zeigte sein Athem den Tellurgeruch.

Versuch 7. Dieser ist eigentlich nur eine zufällig gemachte Beobachtung zu nennen, die aber in Zusammenhang mit den obigen Versuchen wohl verdient angeführt zu werden. Sie ist mir von Hrn. Prof. Wöhler mitgetheilt worden. Als derselbe mit seinen Untersuchungen über das Telluräthyl beschäftigt war, hatte sein Athem mehrere Wochen lang den oben erwähnten Knoblauchgeruch, und als er während dieser Zeit einmal, in Folge einer Erkältung, in der Nacht in sehr starke Transspiration gerieth, zeigte der Schweifs in so

hohem Grade diesen widerwärtigen Tellurgeruch, dafs es kaum zu ertragen war, — eine Erscheinung, die er im Laufe dieser Arbeit noch ein zweites Mal zu beobachten Gelegenheit hatte.

Obgleich es nicht möglich ist, aus diesen ersten wenigen Beobachtungen schon jetzt eine klare Vorstellung von der Wirkungsweise des Tellurs auf den lebenden Organismus zu bekommen, so möchten doch die erwähnten Thatsachen mehrere Anhaltspunkte für ein weiteres Studium geben. Die bald nach dem Einnehmen des Tellurs zum Vorschein kommende schwarze Färbung der Contenta des Magens und Darmcanals mufs von metallischem Tellur herrühren, wie aus dem Verhalten der schwarz gefärbten Materie zu Reagentien mit grofser Wahrscheinlichkeit vermuthet werden kann. Es mufs demnach schon in den ersten Wegen ein Reductionsprocefs vorangegangen sein. Die Färbung der Gedärme, in der Mucosa am stärksten hervortretend, nach der Serosa allmälig abnehmend, deutet auf die directe Absorption des in den Contentis ausgeschiedenen Tellurs hin. Die von Gmelin bemerkte violette Färbung des Blutserums deutet auf die Gegenwart von absorbirtem Metall. Wenn in den von mir beobachteten Fällen das Blutserum bei der Section sich nicht violett gefärbt gezeigt hat, dann mag die Ursche darin liegen, dafs die Thiere, die ich secirt habe, erst mehrere Tage nach dem Einnehmen des Tellurs getödtet worden sind, wodurch das im Blut suspendirte reducirte Metall Zeit gehabt hat, sich in den Geweben abzusetzen, die daher bei meinen Versuchen in hohem Grade damit imprägnirt waren. Gleichzeitig mit dieser Reduction findet offenbar, wie schon erwähnt, die Bildung einer flüchtigen organischen Tellurverbindung statt, die durch die Lungen und die Haut ausgeleert wird, und die einen äufserst intensiven Geruch haben mufs, da derselbe noch so lange, also bei der Ausscheidung noch unendlich kleiner Minima bemerkbar ist.

Ueber die scheinbare Flüchtigkeit der Phosphorsäure beim Verdampfen in saurer Lösung und die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf phosphorsaures Natron;

von *R. Fresenius.*

In Silliman's Journal, XI, S. 405 (auch Dingler's polyt. Journ. 1851, 435) hat J. B. Bunce Versuche mitgetheilt, welche beweisen sollen, dafs sich Phosphorsäure verflüchtigt, wenn man ein phosphorsaures Salz, z. B. gewöhnliches phosphorsaures Natron, mit Salzsäure oder Salpetersäure verdampft. Die Versuche gaben das befremdende Resultat, dafs diese scheinbare Verflüchtigung der Phosphorsäure höchst bedeutend ist. So erhielt Bunce, als er 0,544 Grm. gewöhnliches phosphorsaures Natron in 4 Unzen Wasser löste, Salzsäure zusetzte, im Wasserbad zur Trockne abdampfte, darauf den Rückstand gelinde erhitzte, mit concentrirter Schwefelsäure behandelte, Wasser und Ammon zufügte und mit schwefelsaurer Magnesia fällte, nur 0,07 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Der Verlust bei diesem Versuche betrug also 58,6 pC. Phosphorsäure.

Bunce zog aus dieser und anderen ähnlichen Erfahrungen den Schlufs, dafs bei allen Analysen, bei denen Phosphorsäure und Kieselsäure in saurer Lösung sich befinden, eine beträchtliche Verflüchtigung der Phosphorsäure Statt finden müsse, wenn man die Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure nach üblicher Art zur Trockne verdampft, und dafs in Folge dessen wohl ein grofser Theil der früher ausgeführten Aschenanalysen als werthlos zu betrachten sei.

Diese Folgerungen schienen mir so wichtig, dafs ich nicht säumte, eine gründliche Prüfung der Thatsachen vorzu-

nehmen, auf welche sich jene stützen. Ich theile im Folgenden die Versuche mit, welche ich zur Entscheidung der Frage anstellte; sie werden beweisen, dafs der Verlust, welchen Hr. Bunce hatte, keineswegs in einer Verflüchtigung der Phosphorsäure begründet ist.

1) Vollkommen reines gewöhnliches phosphorsaures Natron wurde in Wasser gelöst, die Lösung in eine wohl verstopfte Flasche gebracht und ihr Gehalt an Phosphorsäure durch Fällung mit schwefelsaurer Magnesia unter Zusatz von Chlorammonium und Ammon ermittelt.

a. 100 CC. gaben 1,6791 pyrophosphorsaure Magnesia
b. 100 CC. „ 1,6849 „ „
Mittel 1,6820

2) Von der in 1 genannten Lösung wurden 100 CC. mit viel Salzsäure versetzt und diese Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Den Rückstand löste man in Wasser und fällte wie in 1.

Erhalten wurden 1,6812 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

3) Der in 2 genannte Versuch wurde mit der Abweichung wiederholt, dafs statt Salzsäure Salpetersäure zugefügt wurde.

Erhalten : 1,6868 Gmr. pyrophosphorsaure Magnesia

Das Eindampfen einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit Salzsäure oder Salpetersäure bei 100° ist somit ohne allen Einflufs auf die Ausbeute an phosphorsaurer Ammon-Magnesia, beziehungsweise an pyrophosphorsaurer Magnesia.

4) 100 CC. der in 1 genannten Lösung wurden mit Salzsäure versetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, und der Rückstand 6 Stunden lang im Oelbade bei 150° C. erhitzt. Man löste ihn nun in Wasser und fällte nach Zusatz von Ammon mit einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammon. Der entstehende Niederschlag war flockig, nicht krystallinisch und

löste sich beim Auswaschen beträchtlich in stark mit Ammon versetztem Wasser. Man setzte das Auswaschen fort, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, trocknete den Niederschlag und wog ihn.

Er betrug 1,3009,

also nur 77 pC. von der in 1 erhaltenen Menge. Aber die fehlende Phosphorsäure hatte sich nicht verflüchtigt; denn als man das Filtrat zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit kohlensaurem Natron schmolz, dann mit Salzsäure und Wasser aufnahm und nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammon fällte, erhielt man einen bedeutenden Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher geglüht 0,3763 pyrophosphorsaure Magnesia lieferte. Addirt man diese Menge zu der oben erhaltenen, so resultiren 1,6772 Grm., d. h. 99,7 pC. der im Mittel in 1 gefundenen.

5) Der in 4 beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dafs statt Salzsäure Salpetersäure zugesetzt wurde. Der Magnesianiederschlag fiel flockig nieder und löste sich beim Auswaschen, wie ich in 4 erwähnt habe.

a. 100 CC. lieferten pyrophosphorsaure Magnesia durch

directe Fällung	1,4429
aus dem Filtrat	0,2331
Summa	1,6760.

b. 100 CC. lieferten bei einem zweiten Versuche,

direct	1,3735
aus dem Filtrat	0,2964
Summa	1,6699

Somit wurden auch bei diesen Versuchen 99,6 pC. der in 1 gewonnenen Menge erhalten.

Es verflüchtigt sich somit auch dann keine Phosphorsäure, wenn man ein phosphorsaures Salz mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verdampft und den Rückstand sehr lange bei 150° trocknet. Den Verlust, welchen Bunce

erhielt, kann ich mir daher nur so erklären, dafs die von ihm angewendeten Mittel, das pyrophosphorsaure Salz in dreibasisches zu verwandeln, ihren Zweck nicht erreichten; denn hätte ich bei den Versuchen 4 und 5 die Waschwasser unberücksichtigt gelassen, so würden meine Verluste auch etwa 20 pC. betragen haben.

6) Wenngleich ich schon aus der Beschaffenheit des Magnesianiederschlages bei den Versuchen 4 und 5 ersah, dafs sich bei dem Trocknen bei 150° C. pyrophosphorsaures Salz gebildet hatte, so schien es mir doch wichtig, diese Thatsache aufser Zweifel zu setzen. Ich wiederholte daher die Versuche 4 und 5, und erhielt aus der stark sauer reagirenden wässerigen Lösung der bei 150° getrockneten Rückstände bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammon rein weifse erdige Niederschläge von pyrophosphorsaurem Silberoxyd. (Bei dem nach 4 bereiteten Rückstand wurde erst Salpetersäure zugesetzt, das Chlorsilber abfiltrirt, dann durch Ammon der Niederschlag hervorgerufen.) Dieselben Versuche mit nur bei 100° getrockneten Abdampfungsrückständen angestellt, lieferten rein gelbe Niederschläge von dreibasisch phosphorsaurem Silberoxyd.

Hieraus folgt, dafs beim Trocknen der Rückstände bei 150° (vielleicht auch schon bei einer noch etwas niedrigeren Temperatur) das dreibasisch phosphorsaure Natron in zweibasisches übergeht.

7) Es schien mir jetzt von Interesse, den eigentlichen Vorgang kennen zu lernen, der bei der Einwirkung der Säuren auf das phosphorsaure Natron Statt findet, namentlich auch zu ermitteln, ob dabei feste Verhältnisse eingehalten werden, oder nicht. Ich stellte zu diesem Behufe den folgenden Versuch an, der mir sogleich völlige Gewifsheit gab.

4,1775 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron wurden mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade zur Trockne

gebracht und der in einer kleinen Schale enthaltene Rückstand bei 150° C. viele Stunden lang getrocknet, bis er keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Er wog jetzt 1,9890. Man löste ihn in Wasser und bestimmte das darin enthaltene Chlor mittelst Silberlösung nach gewöhnlicher Art. Erhalten wurden 0,418 Grm. Chlor.

Da die Menge des Natrons und der Phosphorsäure schon bekannt war, so ergab sich aus diesen Daten die Zusammensetzung des bei 150° getrockneten Niederschlages wie folgt:

		in Procenten
Natrium	0,537	27,00
Phosphorsäure	0,829	41,67
Chlor	0,418	21,02
Sauerstoff, an Natrium gebunden	0,093	4,67
Wasser (aus der Differenz)	0,112	5,64
	1,989	

Hieraus folgt aber die Formel :

$$PO_5,\ NaO,\ HO + NaCl,$$

welche verlangt:

2 Na	46	27,14 pC.
PO_5	71	41,88 „
Cl	35,5	20,95 „
O	8	4,72 „
HO	9	5,31 „
		100,00 pC.

Der bei 150° C. getrocknete Rückstand enthielt also genau 1 Aeq. saures pyrophosphorsaures Natron auf 1 Aeq. Chlornatrium. (PO_5, 2 NaO, HO + ClH = PO_5, NaO, HO + NaCl + HO.)

8) Es blieb schliefslich die Frage zu erörtern, was geschieht, wenn der in 7) besprochene, bei 150° C. getrocknete Rückstand zum Glühen erhitzt wird, und ob sich etwa dann Phosphorsäure verflüchtigt.

Zur Entscheidung derselben diente folgender Versuch :

1,9745 Grm. reines krystallisirtes phosphorsaures Natron wurden in einem grofsen Platintiegel mit überschüssiger Salzsäure übergossen und damit im Wasserbade eingedampft. Nachdem der Rückstand bei mäfsiger Hitze getrocknet worden war, wurde er in bedecktem Tiegel einer starken Glühhitze eine Stunde lang ausgesetzt, wobei er Chlorwasserstoff und Wasserdampf abgab und dann in Flufs kam. Der Rückstand wog 0,796 Grm. Er lieferte, in Wasser gelöst, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, 0,3416 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0845 Chlor oder 0,1392 Chlornatrium.

Aus diesen Resultaten beantwortet sich die obige Frage wie folgt.

Der Rückstand kann nur enthalten : Chlornatrium, Phosphorsäure und Natron. Die Menge des Chlornatriums beträgt 0,1392, also bleibt für Phosphorsäure + Natron 0,796 — 0,1392 = 0,6568.

Die Menge des in dem krystallisirten phosphorsauren Natron enthaltenen Natriums beträgt 0,2536. Davon ist mit Chlor verbunden 0,0547, bleibt 0,1989 Natrium, entsprechend 0,2681 Natron. Zieht man diese Zahl ab von 0,6568, so bleibt für Phosphorsäure 0,3887, somit fast genau die Menge, welche in dem krystallisirten phosphorsauren Natron enthalten war, nämlich 0,3916. — Also fand auch beim heftigen Glühen des Rückstandes keine Verflüchtigung von Phosphorsäure Statt; denn die erwähnte kleine Differenz erklärt sich einfach dadurch, dafs sich bei dem Glühen etwas Chlornatrium verflüchtigte.

Geht man umgekehrt von der Voraussetzung aus, der Rückstand enthalte noch alle Phosphorsäure und berechnet das daran gebundene Natron aus der Differenz, so erhält man 0,2652 (statt 0,2681). — Folgt man letzterer Annahme, als

der richtigsten, und berechnet die procentische Zusammensetzung des Rückstandes, so ergiebt sich:

Phosphorsäure	0,3916	=	49,19	pC.
Natron . . .	0,2652	=	33,32	„
Chlor . . .	0,0845	=	10,62	„
Natrium . .	0,0547	=	6,87	„
	0,7960		100,00	pC.

Diese Zusammensetzung entspricht hinlänglich nahe der Formel PO_5, 2 NaO + PO_5, NaO + NaCl, welche verlangt:

Phosphorsäure	48,38
Natron . . .	31,69
Chlor . . .	12,09
Natrium . . .	7,84
	100,00.

Der geglühte Rückstand besteht somit aus 1 Aeq. pyrophosphorsaurem Natron, 1 Aeq. metaphosphorsaurem Natron und 1 Aeq. Chlornatrium, und die Umwandlung, welche der bei 150° C. getrocknete Rückstand beim Glühen erleidet, erhellt aus der Gleichung:

$$2\,(PO_5,\ NaO,\ HO + NaCl) = PO_5,\ 2\,NaO + PO_5,\ NaO + NaCl + ClH + HO.$$

Notiz über das Kakodyl der Valeriansäure;

nach *W. Gibbs* *).

Bei der Destillation von valeriansaurem Kali mit einem gleichen Gewicht arseniger Säure ging eine schwere ölige, schwach gelbliche, durchdringend unangenehm nach Knoblauch

*) Silliman's Amer. Journ. [2] XV, 118. Eine kakodylähnliche Verbindung aus Buttersäure erhielt Wöhler; vergl. diese Annalen LXVIII, 127. D. R.

riechende Flüssigkeit über, welche an der Luft stark rauchte, sich aber nicht entzündete. Sie gab mit einer Lösung von Quecksilberchlorid einen dicken weifsen Niederschlag, wobei der Geruch nach Knoblauch verschwand, an dessen Stelle ein angenehm aromatischer, an den von valeriansaurem Amyloxyd erinnernder auftrat. Sie war löslich in Wasser, und schien Quecksilberoxyd zu Metall zu reduciren. In einem unvollkommen verschlossenen Gefäfs einige Zeit hindurch aufbewahrt wurde sie gänzlich zu einer Masse grofser, glänzender, harter, vierseitiger Prismen, die fast farblos und nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier geruchlos waren, sauer reagirten, sich in Wasser lösten und bei Behandlung mit Silberoxyd vollständig zersetzt wurden.

Ein Beitrag zur Kenntnifs des Kreosots und einiger seiner Zersetzungsproducte;

von *v. Gorup-Besanez.*

Das Kreosot ist seit seiner Entdeckung selten Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. War die Folge davon, dafs unsere Kenntnisse über diesen interessanten Körper ziemlich lückenhaft blieben, so rifs nun gar arge Verwirrung ein, als mit der Phenylsäure ein Körper bekannt wurde, dessen Eigenschaften in der That mit denen des Kreosots so grofse Uebereinstimmung zeigen, dafs der Gedanke, es möchten beide Stoffe identisch, und die Verschiedenheiten nur durch zufällige Verunreinigungen bedingt seyn, ziemlich nahe lag. Diefs ist denn auch die Ansicht, die sich unter den Chemikern mehr und mehr Bahn gebrochen hat und eine bedeutende Stütze in der Thatsache fand, dafs die meisten gegenwärtig unter dem Namen Kreosot in den Handel

kommenden Producte nichts anderes sind, als unreine Phenylsäure. L. Gmelin hat dieser Ansicht in seinem classischen Handbuche der Chemie *) ausschliefsliche Berücksichtigung geschenkt, indem er Kreosot und Phenylsäure als synonym abhandelte, und sonach das Kreosot als chemisches Individuum geradezu läugnete.

Es ist gewifs, dafs beinahe alle aus dem westlichen Deutschland jetzt unter dem Namen : Kreosot in den Handel kommenden Producte nur Phenylsäure und aus Steinkohlentheer erhalten sind, wovon man sich leicht durch Bestimmung ihrer Siedepuncte, durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid u. s. w. überzeugen kann, — aber eben so sicher ist es, dafs unter der Bezeichnung : Kreosot, freilich zu viel höherem Preise, von einzelnen Firmen Producte geliefert werden, die nicht allein in Bezug auf ihr allgemeines chemisches Verhalten, sondern auch in Bezug auf Siedepunct und elementare Zusammensetzung beinahe vollständig mit den Angaben übereinstimmen, die über diese Verhältnisse von dem Entdecker des Kreosots, Reichenbach **), und später von Ettling ***) gemacht wurden; Angaben, die sich notorisch auf einen Körper bezogen, der bei der trockenen Destillation des Holzes erhalten worden war. Diese Producte zeigen nicht eine einzige jener Reactionen, die für die Phenylsäure characteristisch sind, und geben wesentlich verschiedene Zersetzungsproducte. Bereits vor nahezu zwei Jahren hatte ich in einer vorläufigen Notiz über einige Versuche mit Kreosot †) diese der herrschenden allerdings entgegengesetzte Ueberzeugung ausgesprochen. Dieselbe scheint jedoch keine Beach-

*) L. Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. V, S. 625.

**) Diese Annalen VI, 202.

***) Ebendaselbst VI, 209.

†) Ebendaselbst LXXVIII, 231.

tung gefunden zu haben. Gmelin erwähnt derselben, jedoch nur um sie mit der Bemerkung zu begleiten, wenn ich diese Ansicht hätte beweisen wollen, so hätte ich selbstbereitetes, und nicht aus einer Materialhandlung bezogenes Kreosot untersuchen sollen. Gegen diese Argumentationsweise mufs ich entschiedenen Protest einlegen. Mich dünkt, obiger Satz liefse sich mit viel gröfserem Rechte umkehren. In der That, wenn Gmelin dazu berechtigt erscheinen wollte, Kreosot und Phenylsäure für identisch zu erklären, so hätte *er* sich vorher davon überzeugen müssen, ob es nicht Körper gebe, die bei vollständiger Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denen von Reichenbach's Kreosot, von der Phenylsäure wesentlich verschieden sind. Hätte Gmelin diefs gethan, so würde er die Frage, die er jetzt so kurz abschneidet, wohl jedenfalls in suspenso gelassen haben. Es ist keine Frage, dafs zu einer erschöpfenden Untersuchung des Kreosots es unumgängliches Erfordernifs wäre, sich sein Material selbst darzustellen, da nur auf diesem Wege die Bedingungen der Bildung dieses Körpers, so wie seiner Reindarstellung ermittelt werden können. In der That ist gerade die letztere, wie sich schon aus den darüber vorhandenen Angaben ergiebt, eine umständliche und schwierige, und es scheinen hier dieselben Verhältnisse wiederzukehren, die Völckel *) bei den bei der Destillation des Holzes sich erzeugenden flüchtigen Oelen beobachtete, die leichter sind als Wasser: es scheinen nämlich bei der trocknen Destillation des Holzes auch die ölartigen Producte von höherem spec. Gewicht ziemlich zahlreich und in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich zu seyn, für welche Ansicht die von mir gemachten Beobachtungen mancherlei Anhaltspuncte darbieten. Allein die Entscheidung der Frage, ob Reichenbach's

*) Pogg. Ann. LXXXII, 496.

Kreosot und Phenylsäure identisch oder nicht, und ob durch die Destillation des Holzes Producte gebildet werden, die bei Uebereinstimmung mit den Eigenschaften von Reichenbach's Kreosot sich als von der Phenylsäure wesentlich verschiedene Körper erweisen, — ist von allen diesen Verhältnissen vollkommen unabhängig, vorausgesetzt, dafs man die Ueberzeugung erlangt hat, dafs das Product, welches man in Händen hat, wirklich durch die trockne Destillation des Holzes erhalten wurde, und dafs es mit den von Reichenbach und Ettling gemachten Angaben über das Kreosot vollkommen oder doch mehr übereinstimmt, als diefs mit der Phenylsäure der Fall ist. Ich hoffe, dafs die nachstehenden Beobachtungen alle Zweifel in dieser Beziehung beseitigen werden; im Uebrigen aber sehe ich ihre Lückenhaftigkeit recht gut ein, und würde sehr Anstand nehmen, sie unfertig, wie sie sind, zu veröffentlichen, hätte ich die Aussicht, sie in der nächsten Zukunft vervollständigen zu können. Leider aber habe ich die Erfahrung gemacht, dafs eine einigermafsen vollständige Bearbeitung dieses Gegenstandes einen Aufwand an Zeit und Kosten verlangen würde, den in beiderlei Hinsicht in meinen Verhältnissen zu bestreiten ich aufser Stande bin. Doch will ich damit den Gegenstand für alle Zukunft keineswegs fallen gelassen, sondern mich nur darüber entschuldigt haben, dafs ich die Beobachtungen, so wie sie vorliegen, veröffentliche. Ich hatte gehofft, die Frage über die Formel des Kreosots zur definitiven Erledigung bringen zu können; leider aber stellten sich hier mancherlei Schwierigkeiten entgegen, die ganz zu besiegen mir aus Mangel einer hinreichend grofsen Menge Material nicht möglich war. Dagegen glaube ich, dafs meine Beobachtungen über gewisse Zersetzungsproducte des Kreosots einiges Interesse darbieten dürften, namentlich wegen der merkwürdigen Analogie derselben mit den *Chlorchinonen*.

Das Material, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, bezog ich stets durch Herrn Wenzel Batka in Prag. Mit Ausnahme eines einzigen Falls, dessen ich bereits in meiner vorläufigen Notiz *) erwähnte, erhielt ich stets ein und dasselbe Product, wie ich mich im Laufe meiner Untersuchungen zu überzeugen hinreichend Gelegenheit hatte. Bereits von Herrn Hofrath Buchner erhielt ich vor Jahren die bestimmteste Versicherung, dafs das von Herrn Batka gelieferte Product aus Buchenholztheer erhalten sey, und dieselbe Versicherung gab mir Herr Batka wiederholt auf brieflichem Wege. Demungeachtet glaubte ich mich doch dabei nicht beruhigen zu dürfen, und wandte mich daher an Hrn. Prof. Lerch in Prag um bestimmten Aufschlufs. Derselbe hatte die Güte mir auf meine Anfrage Folgendes mitzutheilen. „Batka's Präparat ist das eigentliche Kreosot Reichenbach's; es wird hier in Böhmen (in *Dobrifs*), in gröfserer Menge aber in Mähren in *Blansko* bereitet, — diefs sind auch die Bezugsquellen Batka's. — Die Methode der Bereitung ist die ursprünglich von Reichenbach angegebene. Das Material: Holztheer, vorzugsweise Buchenholztheer". — Hierdurch glaube ich mich von dem Vorwurfe, als hätte ich ein beliebiges, aus einer Materialhandlung bezogenes Poduct ohne Weiteres zu meinen Versuchen benutzt, hinreichend gereinigt zu haben.

Seinen äufseren Characteren und dem allgemeinen Verhalten nach stimmte mein Material vollkommen mit Reichenbach's Kreosot überein. Es stellte eine ölige, das Licht stark brechende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, von durchdringend-unangenehmem, rauchähnlichem, eigenthümlichem, von dem der Phenylsäure total verschiedenem Geruch. Es schmeckte brennend scharf, bewirkte auf der

*) A. a. O.

Zungenschleimhaut einen weifsen Fleck, und stillte durch Coagulation des Eiweifses Blutungen vorübergehend. In Weingeist und Aether war es vollkommen löslich, in Wasser wenig, doch nahm das damit geschüttelte Wasser Geschmack, Geruch, so wie die Reactionen des Kreosots an. In Schwefelkohlenstoff war es vollkommen löslich, in Essigsäure dagegen nur zum Theile. Ein Theil blieb auch nach längerem Kochen damit ungelöst. In wässerigem Ammoniak war es ebenfalls löslich, und färbte sich damit etwas; auf dem Wasserbade entwich aber alles Ammoniak wieder. Salzsäure bewirkte keine Veränderung; mit concentrirter Schwefelsäure dagegen mischte sich die Flüssigkeit vollkommen, und nahm eine purpurviolette Färbung an. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn nahm, darin eingetaucht, nicht die geringste Spur einer blauen oder violetten Färbung an, und säurefreies Eisenchlorid zugesetzt, bewirkte ebenfalls keine Spur jener blauvioletten Färbung, welche dieses Reagens auch in sehr verdünnten Phenylsäureauflösungen noch hervorruft. Nie konnte ich es krystallisirt erhalten, obgleich ich das vollkommen entwässerte Product wiederholt sehr niederen Temperaturen aussetzte. Das spec. Gewicht des rohen Products schwankte zwischen 1,046 bis 1,049. Bei der Bestimmung seines Verhaltens in höherer Temperatur, beziehungsweise des Siedepunctes, ergab sich Folgendes : Bei 90° C. entstand schwaches Sieden, nachdem sich schon zwischen 60 bis 70° C. am Retortenhalse ein Beschlag gezeigt hatte, und es begann eine milchig trübe Flüssigkeit überzugehen : Wasser mit einem sehr stinkenden Oele von niedrigerem spec. Gewicht wie das des Wassers. Das Sieden dauerte fort, während das Thermometer immerfort stieg, ward bei 160° C. stärker, hörte aber dann beinahe ganz auf. Das von 120 bis 165° C. Uebergegangene war nun klar, und besafs einen eigenthümlichen, von dem des rohen Products ver-

schiedenen Geruch. Bei 199° C. wurde das Sieden wieder stärker und es ging nun ein in öligen Streifen destillirender Körper rasch über, während das Thermometer auf 203,5° C. stieg, und nun einige Zeit stationär blieb. Hierauf stieg es langsam auf 208° C. und dann, bis die letzten Antheile überdestillirt waren, auf 216° C.

Dieses Verhalten zeigte, woran von vornherein kaum gezweifelt werden konnte, dafs das rohe Product jedenfalls ein Gemenge mehrerer Verbindungen war. Der Umstand, dafs der bei weitem gröfste Theil desselben bei einer Temperatur von 203 bis 208° C. überging, und dafs das Thermometer genau bei jener Temperatur einige Zeit stationär blieb, welche in den Handbüchern als Siedepunct des Kreosots angegeben wird, — wies jedoch darauf hin, dafs letzteres, wenn es überhaupt als ein chemisches Individuum anzusehen ist, den Hauptbestandtheil des rohen Materials ausmache.

Die nächste Aufgabe war daher die Reindarstellung und Isolirung des Kreosots. Zu diesem Behufe wurde eine gröfsere Menge des rohen Products destillirt, und das von 203,5 bis 208° C. Uebergehende für sich aufgefangen. Dieses wurde nun abermals rectificirt, dann Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium in luftdicht verschlossenen Gläsern stehen gelassen, und endlich zum drittenmale rectificirt. Hierbei wurde beobachtet, dafs das Thermometer allerdings einige Zeit bei 203,5° stehen blieb, stets aber stieg es während der Destillation, wenn gleich langsam.

Das auf diese Weise gereinigte Product wurde der Elementaranalyse unterworfen, und zwar beziehen sich die unten folgenden Angaben auf Material von verschiedenen Bereitungen.

Es gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt :

I. 0,329 Grm. 0,908 Kohlensäure und 0,2323 Wasser.

II. 0,309 Grm. 0,858 Kohlensäure und 0,221 Wasser.

III. 0,256 Grm. 0,709 Kohlensäure und 0,181 Wasser.
Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :
IV. 0,271 Grm. 0,743 Kohlensäure und 0,194 Wasser.
Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt :
V. 0,371 Grm. 1,0315 Kohlensäure und 0,2665 Wasser.
VI. 0,245 Grm. 0,674 Kohlensäure und 0,1755 Wasser.
VII. 0,299 Grm. 0,820 Kohlensäure und 0,215 Wasser.
VIII. 0,252 Grm. 0,691 Kohlensäure und 0,178 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	75,32	75,72	75,54	74,76	75,82	75,02	74,78	74,68
Wasserstoff	7,84	7,94	7,85	7,95	7,98	7,95	7,98	7,84
Sauerstoff	16,84	16,34	16,61	17,29	16,30	17,03	17,24	17,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Eigenschaften des auf oben angegebene Weise durch fractionirte Destillation gereinigten Kreosots waren folgende :

Farblose ölige, nicht oder wenig und erst nach längerer Zeit nachdunkelnde, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, penetrantem, rauchähnlichem Geruch und beifsendem, brennendem Geschmack, von 1,040 spec. Gewicht bei 11,5° C.; nicht krystallisirbar und auch bei sehr niederen Temperaturen flüssig bleibend; in Wasser wenig löslich, in Weingeist und Aether, so wie auch in Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen. Von gewöhnlicher Essigsäure nur zum Theil gelöst. Löst Schwefel und coagulirt Eiweifs. Tödtet Thiere in einer Dosis von 5 bis 10 Tropfen in Zeit von wenigen Minuten unter Convulsionen. Conservirt Fleisch und thierische Substanzen überhaupt.

Ammoniak löst das Kreosot schon in der Kälte; wird die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, so entweicht alles Ammoniak. Wird in eine alkoholische Lösung des Kreosots Ammoniakgas bis zur Sättigung geleitet, und dann schwefligsaures Gas, so fällt ein Körper in weifsen

glänzenden Krystallen nieder, welcher Kreosot hartnäckig aber nur mechanisch zurückhält : *saures schwefligsaures Ammoniak mit 16 Aeq. Wasser;* leitet man in die ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff, so fällt *Zweifach-Hydrothion-Ammoniak* nieder; wird mit Ammoniak gesättigtes Kreosot mit Weingeist vermischt und dann Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so bilden sich in der Flüssigkeit nach kurzer Zeit gelbe Krystalle, nach ihren Eigenschaften wahrscheinlich *Kohlensulfid-Ammonium. Kalihydrat* löst das Kreosot ebenfalls auf; die Lösung färbt sich nach einigem Stehen bräunlich; beim Erhitzen mit wässeriger Kalilösung entweicht alles Kreosot, wie es scheint, unverändert. Wird dagegen das Kreosot über eine alkoholische Kalilösung destillirt, so erfolgt theilweise Zersetzung und es geht mit dem Alkohol ein aromatisches Oel über. Durch *schmelzendes Aetzkali* wird das Kreosot ebenfalls zersetzt; auch *gebrannter Kalk* bewirkt Zersetzung.

Eisenchlorid bewirkt, zu Kreosot gesetzt, keine Veränderung.

Salpetersaures Silberoxyd damit erwärmt wird unter Bildung eines sehr schönen Silberspiegels reducirt. Kreosot auf *frisch gefälltes Silberoxyd* tropfenweise fallen gelassen, erhitzt sich damit bis zur Entzündung und Explosion. Es wird dabei neben reducirtem Silber oxalsaures Silberoxyd gebildet.

Gold-, Platin-, sowie *übermangansaure Salze,* ferner *Quecksilberoxydsalze* werden durch Kreosot ebenfalls reducirt.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Kreosot unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit, welche sich schön purpurviolett färbt. Wird dieselbe mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, zum Kochen erhitzt und filtrirt, so findet sich im Filtrat eine Barytverbindung gelöst, die sich jedoch beim Abdampfen im Wasserbade und auch schon beim Abdampfen in einer Temperatur von 30 bis 40° C. wieder zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure bewirkt unter Erhitzung und schwacher Gasentwicklung Verharzung. Wird die Säure portionenweise zugesetzt, so färbt sich das Kreosot anfangs bräunlich, dann roth, endlich schwarzbraun, zugleich entwickeln sich aus der immer dicklicher werdenden Masse kleine Gasblasen, welche aber nicht salpetrige Säure sind; nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Harz ab, welches sich in Ammoniak mit Hinterlassung einer schwarzen theerartigen Masse löst. Die ammoniakalische Lösung giebt weder durch Stehenlassen, noch durch Abdampfen bei gelinder Wärme Krystalle, sondern setzt nach 12 bis 24 Stunden eine schmierige Masse ab, in der auch unter dem Mikroscop eine krystallinische Beschaffenheit durchaus nicht wahrgenommen werden konnte. Wird die alkoholische Lösung dieser Masse verdunstet, so bleibt ebenfalls ein brauner amorpher Rückstand. Wird in einer Retorte Salpetersäure gelinde erwärmt, und in kleinen Parthien Kreosot zugegeben, und immer so lange gewartet, bis Alles gelöst ist, so findet sich in der Retorte eine reichliche Menge Oxalsäure gelöst, das Destillat ist blausäurehaltig.

Verdünnte Salpetersäure wirkt ähnlich, jedoch langsamer.

Ein Gemisch von *Salpeter- u. Schwefelsäure* löst damit zusammengebrachtes Kreosot unter stürmischer Entwicklung von Gas mit gelbrother Farbe. Wird viel Wasser zugesetzt, so scheidet sich eine sehr geringe Menge eines flockigen amorphen weifslich-gelben Körpers aus, der explosive Eigenschaften besitzt. Seine Menge war zu gering, um entscheidende Versuche damit anstellen zu können.

Wird in Kreosot *Chlorgas* geleitet, so zeigt sich zuerst eine milchige Trübung, dann wird die Flüssigkeit bräunlich, endlich purpurroth; dabei entwickeln sich beständig bedeutende Mengen Salzsäure. Entweicht Chlorgas, so ist die gröfste Menge bereits zerstört. Wird dann die dunkel-

gewordene Flüssigkeit in einer Retorte erwärmt, so gehen mit einer sehr geringen Menge einer öligen, aber unter keiner Bedingung erstarrenden Flüssigkeit dicke Dämpfe von Salzsäure über, und in der Retorte bleibt eine sehr voluminöse, kohlig-theerartige Masse zurück. Durch Einwirkung von Chlor ein krystallisirtes oder überhaupt irgend wie individualisirtes Zersetzungsproduct zu erhalten, wollte mir nicht gelingen; ich mochte die Einwirkung des Chlorgases und die Dauer derselben modificiren wie ich wollte.

Jod wird von Kreosot aufgelöst zu einer braunen Flüssigkeit, und *Brom* in sehr bedeutender Menge verschluckt.

Salzsäure und chlorsaures Kali veranlassen die Bildung krystallisirter chlorhaltiger Zersetzungsproducte, von denen weiter unten näher die Rede seyn wird.

Braunstein und Schwefelsäure, sowie *chromsaures Kali und Schwefelsäure* bewirken Verharzung, unter Bildung geringer Mengen aromatisch-riechender leichter Oele und Ameisensäure (?). *Bleisuperoxyd* wirkt auf die essigsaure Lösung des Kreosots nicht sichtlich ein. Eben so wenig wenn es zu Kreosot an und für sich gesetzt wird.

Ein *Tannen- oder Fichtenholzspahn mit Salzsäure befeuchtet*, dann getrocknet und durch Kreosot gezogen, färbt sich nicht im Geringsten violett oder blau, höchstens schwach grünlich, wie das aber Salzsäure häufig für sich allein schon bewirkt. Ich kann übrigens R. Wagner *) nur beistimmen, wenn er diese Reaction auf Phenylsäure als eine unzuverlässige bezeichnet.

Nach den so eben mitgetheilten Beobachtungen kann darüber wohl kein Zweifel mehr seyn, dafs der von mir untersuchte Körper ein von Phenylsäure wesentlich verschiedener ist, und eben so wenig darüber, dafs es derselbe ist,

*) Journ. f. pract. Chemie LII, 451.

auf den sich die Angaben Reichenbach's und Ettling's beziehen. Es wird diefs dargethan durch die vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften, wenn wir von der geringen Differenz des spec. Gewichts absehen, und durch die von mir gefundene Zusammensetzung, die ebenfalls mit der von Ettling für das Kreosot ermittelten vollkommene Uebereinstimmung zeigt. Ettling erhielt :

	I.	II.
Kohlenstoff	75,72	74,53
Wasserstoff	7,80	7,87
Sauerstoff	16,48	17,60
	100,00	100,00.

Eine andere Frage ist es, ob dieser Körper als eine vollkommen reine chemische Verbindung, ob er als ein chemisches Individuum anzusehen ist. Dafs im Kreosot ein solches chemisches Individuum steckt, dürfte nicht zu bezweifeln seyn, allein es scheint darin mit geringen Mengen eines im Kohlenstoffgehalte verschiedenen, im Wasserstoffgehalte gleichen Körpers gemengt zu seyn. Es spricht dafür vor Allem der Umstand, dafs während des Siedens, welches bei dem gereinigten Producte, wie oben bemerkt, bei 203°,5 beginnt, stets ein langsames Steigen des Thermometers beobachtet wird; es spricht ferner dafür die gefundene Differenz im Kohlenstoffgehalt bei meinen Analysen mit Material von verschiedenen Bereitungen, während der Wasserstoffgehalt nur sehr geringe, innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegende Schwankungen zeigt; es sprechen ferner dafür auch noch andere von mir gemachte Erfahrungen, auf die ich noch später zurückkommen werde. Keinesfalls dürften die früher für das Kreosot aufgestellten chemischen Formeln beizubehalten seyn, denn sowohl die Formel $C_{14}H_8O_2$, als auch die Formel $C_{12}H_7O_2$ *) verlangen für den Procentgehalt des

*) Städeler in diesen Annalen LXXVII, 25.

Wasserstoffs Zahlen, die von den gefundenen viel zu sehr abweichen. Die Formel $C_{14}H_8O_2$ verlangt 7,40, und die Formel $C_{12}H_7O_2$: 7,37 Wasserstoff, während das Minimum des Wasserstoffs in meinen Analysen 7,84 beträgt. Dafs dieser höhere Wasserstoffgehalt von beigemengtem Wasser nicht abgeleitet werden kann, ergiebt sich aus der Art meiner Reindarstellung, und nicht minder aus der constanten Uebereinstimmung der Zahlen für den Wasserstoff, wie sie nicht vollständiger gedacht werden könnte. Ich wäre im Stande, die Belege hierfür noch zu vermehren, indem ich in einigen Analysen, bei denen die Kohlenstoffbestimmung verunglückte, genau dieselben Zahlen für den Wasserstoff erhielt.

Diejenige Formel, welche mit der von Ettling und mir gefundenen Zusammensetzung noch am Besten übereinstimmen würde, wäre $C_{26}H_{16}O_4$; sie giebt :

Kohlenstoff	76,47
Wasserstoff	7,84
Sauerstoff	15,69
	100,00.

Doch sind auch hier zu grofse Differenzen, und zwar im Kohlenstoffgehalte. Die höchste von mir gefundene Zahl für den Kohlenstoff, 75,82, würde der berechneten noch nahe genug kommen, namentlich bei einem so kohlenstoffreichen Körper, allein die übrigen Zahlen weichen doch so sehr davon ab, dafs auch diese Formel mehr als schwankend und es beinahe zur Gewifsheit wird, dafs der von mir dargestellte Körper noch nicht vollkommen rein war. Ich habe aber mancherlei Gründe, die obige Formel für das reine Product für sehr wahrscheinlich zu halten, wie sich aus dem weiter unten Mitzutheilenden ergeben wird.

Meine nächste Aufgabe mufste natürlich darauf gerichtet seyn, Verbindungen des Kreosots darzustellen.

In den Handbüchern findet sich angegeben, dafs, wenn Kalium mit Kreosot zusammengebracht werde, sich unter Wasserstoffgas-Entwicklung eine krystallisirte (?) Verbindung bilde, die sich im überschüssigen Kreosot löse. Ferner: trockenes Kalihydrat löse sich in Kreosot unter Wärmeentwicklung, und bilde eine dickflüssige, ölartige Verbindung, welche auf einer concentrirten Kalilösung schwimme; nach einiger Zeit verwandle sich die ölige Masse, unter Anziehung von Wasser, in perlmutterglänzende Blättchen. — Mir ist es, trotz vieler Bemühung, nicht gelungen, eine krystallisirte Verbindung des Kreosots mit Kali zu erhalten, ich mochte nun Kalium oder Kalihydrat anwenden. Im ersteren Falle fand unter sehr schwacher Gasentwicklung eine sehr allmälige Oxydation statt, wobei sich die Flüssigkeit bräunlich färbte; allein die Abscheidung einer Verbindung konnte nicht beobachtet werden, obgleich ich unter den verschiedensten Bedingungen in Bezug auf Mengenverhältnifs und Temperatur arbeitete, und das Gemisch mehrere Monate lang stehen liefs. Wurde Kalihydrat angewendet, so löste sich ein Theil davon auf, und nach einiger Zeit färbte sich das Kreosot braun, dann violett und endlich unter Verdickung schwarzblau, ohne Abscheidung irgend welcher Krystalle.

Durch Bleizucker wird das Kreosot nicht gefällt; wird Bleiessig zugesetzt, so verdickt sich die Masse, und es scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine syrupähnliche Verbindung ab, welche mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet bei einer Bleibestimmung: 33,8 pC. Bleioxyd gab. Die Formel $C_{26}H_{15}O_{8}$ + PbO würde 36,4 pC. verlangen. Bleiessig und Ammoniak veranlafst die Bildung verschiedener basischer Verbindungen. Bei der Analyse eines solchen Bleisalzes, welches sich in chlorsilberähnlichen Flocken ausschied, erhielt ich 67,7 pC. Bleioxyd, ein andermal 67,2 pC.; die Formel: $C_{26}H_{15}O_{8}$ + 4 PbO ver-

langt 69,6 pC. Ein anderes Bleisalz, eine zähe, fadenziehende, gelbliche, pflasterartige Masse, die nach längerem Stehen hart und pulverisirbar wurde, gab 48,3 Bleioxyd. Die Formel $2\,(C_{26}H_{15}O_{3}) + 3\,PbO$ würde 46,3 pC. verlangen. Dafs diese Resultate nicht geeignet sind, die Frage über die Formel des Kreosots zu erledigen, bedarf wohl keiner weiteren Auseinandersetzung, allein insoferne, als sie sich der Formel $C_{26}\,H_{16}\,O_{4}$ mehr oder weniger nähern, scheinen sie mir doch bemerkenswerth zu sein.

In der Voraussetzung, dafs mein Material kein vollkommen reiner Körper war, konnte natürlich eine vollkommene Uebereinstimmung mit der aufgestellten Formel nicht erwartet werden.

Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Kreosot.

Läfst man auf Kreosot Salzsäure und chlorsaures Kali unter Beihülfe gelinder Wärme einwirken, so erfolgt alsbald eine stürmische Reaction. Das Kreosot färbt sich braun, allmälig verdickt es sich aber und wird wieder heller, indem es sich als eine paradiesapfelrothe, zähe, Vogelleim ähnliche Masse von durchdringendem Geruch, der die Augen stark zum Thränen reizt, zu Boden setzt. Während der jeweiligen Einwirkung entweicht beständig Salzsäure und die Masse schäumt so stark, dafs man, um Ueberlaufen zu verhüten, grofse Gefäfse anwenden mufs. Wird die Einwirkung mehrere Tage lang fortgesetzt, so kommt ein Zeitpunkt, wo sich eine Veränderung in den genannten Erscheinungen deutlich wahrnehmen läfst. Die Masse wird nämlich immer heller, bis sie eine hellgelbe, ins Grünliche ziehende Farbe angenommen hat, zugleich wird sie beim Erkalten pflasterartig zähe; wird nun die Einwirkung der Salzsäure und des chlorsauren Kalis noch fortgesetzt, so entweicht reichlich Chlor. Unterbricht man nun die Operation, und giefst, nachdem sich die

pflasterartige Masse abgesetzt hat, die überstehende Flüssigkeit ab, so kann man leicht bemerken, dafs die ganze Masse von glänzenden gelben Schüppchen gleichmäfsig durchsetzt erscheint. Man behandelt nun so lange mit kaltem Weingeist, als sich derselbe noch färbt, wobei sich die oben erwähnten glänzenden gelben Schüppchen abscheiden. Hat man dieselben auf ein Filter geworfen und mit kaltem Weingeist vollständig ausgewaschen, so behandelt man sie wiederholt mit heifsem Weingeist, der mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und reinigt sie dann durch 2- bis 3maliges Umkrystallisiren aus kochendem starkem Weingeist von 0,82.

Die Eigenschaften des auf diese Weise gereinigten Körpers sind folgende.

Sehr schön gelbe goldglänzende Schüppchen, zuweilen schon mit freiem Auge, deutlich aber unter dem Mikroscop sich als rhombische Tafeln mit spitzen Winkeln von ungefähr 21 bis 25° darstellend, sehr leicht, idioelectrisch, zu einem blafsgelben Pulver zerreiblich, von schwach aromatischem Geruch. Werden die Krystalle bis auf 120° erhitzt, so beginnen sie zu sublimiren, wobei sich die Erscheinung des Irisirens sehr schön wahrnehmen läfst. Die Sublimation geht am Besten zwischen 180 bis 190° von Statten, unter Hinterlassung eines sehr geringen kohligen Rückstandes. Bei zu raschem und starkem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Bräunung und Sublimation kupferrother Nadeln und Flittern.

In Wasser ist der Körper so gut wie unlöslich. Wird er mit Wasser längere Zeit gekocht, so nimmt letzteres nach einigem Stehen eine blafs kobaltrothe Färbung an. Nach dem Abdampfen aber hinterläfst es nichts wie eine Spur eines kohligen Rückstandes. In kaltem Weingeist ist er ebenfalls sehr wenig löslich, in heifsem von 0,82 löst er sich beim Kochen mit gelber Farbe, fällt jedoch beim Erkalten wieder

heraus. 1 Theil bedarf ungefähr 171 Theile kochenden Weingeistes zur Lösung. In Aether ist er leicht löslich. Von Essigsäure wird er in der Wärme gelöst, fällt aber beim Erkalten der Lösung wieder nieder. Von Salzsäure wird er nicht angegriffen, dagegen von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, rascher in der Wärme zersetzt. In heifser Salpetersäure ist er ohne Veränderung löslich, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Kalilauge löst die Krystalle mit rothbrauner Farbe; aus der Lösung scheiden sich auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab; nach dem Verdunsten in gelinder Wärme bleibt Chlorkalium und ein harzartiger amorpher Körper zurück. Wird zur alkalischen Lösung irgend eine Säure gesetzt, so fällt ein amorpher bräunlicher Niederschlag zu Boden. Ammoniak verhält sich ganz ähnlich. Auch auf Zusatz von Weingeist und Ammoniak konnte die Bildung von Krystallen nicht beobachtet werden. Durch Einwirkung von schwefliger Säure wird der Körper unter Aufnahme von Wasserstoff zersetzt.

Zur Analyse wurde durch Sublimation gereinigtes Material verwendet, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs man sonst den Kohlenstoff um mehr wie $\frac{1}{2}$ pC. zu hoch erhält. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

Es gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

I. 0,308 Grm. Substanz 0,4155 Kohlensäure und 0,044 Wasser.

II. 0,3855 Substanz 0,518 Kohlensäure und 0,0535 Wasser.

III. 0,2395 Substanz 0,323 Kohlensäure und 0,0325 Wasser.

IV. 0,249 Substanz 0,335 Kohlensäure und 0,0345 Wasser.

V. 0,383 Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,784 Chlorsilber.

VI. 0,463 Substanz gaben 0,946 Chlorsilber.

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Formel

$$C_{26}\ H_6\ Cl_6\ O_6$$

wie sich aus nachstehender Zusammenstellung der gefundenen Resultate mit den berechneten ergiebt.

		berechnet		gefunden					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
26 Aeq.	Kohlenstoff	156	36,88	36,78	36,65	36,78	36,69	—	—
6 „	Wasserstoff	6	1,42	1,59	1,54	1,51	1,53	—	—
6 „	Chlor	213	50,35	—	—	—	—	50,62	50,53
6 „	Sauerstoff	48	11,35	—	—	—	—	—	—
		423	100,00						

Dieser Körper zeigt in seinen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit *Chloranil* und Städeler's *Bichlorchinon* *); unterscheidet sich aber davon, abgesehen von seiner Zusammensetzung, durch folgende Verhältnisse :

Chloranil sublimirt bei 210° bis 220°, unser Körper bei 180° bis 190°; Chloranil wird durch Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber unser Körper; endlich giebt Chloranil mit verdünntem Kali krystallisirt anschiefsendes chloranilsaures Kali, und mit Ammoniak Chloranilammon, beim Erwärmen mit Weingeist und Ammoniak Chloranilamid, während durch ähnliche Behandlung des oben beschriebenen Körpers solche Producte durchaus nicht erhalten werden konnten.

Bichlorchinon dagegen schmilzt bei 150° vor dem Sublimiren und ist in Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich; gegen Kali verhält es sich ähnlich wie Chloranil; endlich ist die Krystallform desselben eine entschieden andere.

Die Zusammensetzung des oben beschriebenen Körpers ist verschieden sowohl von der des Chloranils, als von der des Bichlorchinons. Doch ist es erwähnenswerth, dafs, wenn man die Zusammensetzung eines Gemenges von Chloranil und Bichlorchinon zu gleichen Aequivalenten berechnet, man

*) Diese Annalen LXIX, 309.

Zahlen erhält, welche mit den durch die Analyse unseres Körpers erhaltenen einige Uebereinstimmung zeigen. Man erhält für ein derartiges Gemenge in 100 Theilen

Kohlenstoff	35,27
Wasserstoff	0,57
Chlor	48,94.

Eine bedeutende Abweichung zeigt hier freilich der Wasserstoff, dessen Menge in unserem Körper nahezu dreimal so grofs ist. Aber abgesehen davon lassen die Congruenz der Unterschiede des Körpers vom Chloranil und Bichlorchinon, so wie die auch unter dem Mikroscop constatirte Homogenität der Krystalle dem Gedanken einer derartigen Mengung nicht Raum.

Ich schlage für unseren Körper den Namen *Hexachlorxylon* vor.

Hexachlorhydroxylon.

Wird Hexachlorxylon in Wasser vertheilt und schwefligsaures Gas bis zur Sättigung eingeleitet, so verwandelt sich die goldgelbe Farbe der Krystalle allmälig in eine bräunlichweifse, und schon mit unbewaffnetem Auge erkennt man, dafs die rhombischen Blättchen in vierseitige Prismen übergehen. Ist die Flüssigkeit mit schwefliger Säure vollkommen gesättigt, so läfst man sie in einer wohlverkorkten Flasche unter zeitweiligem Umschütteln so lange stehen, bis die gelben Blättchen verschwunden sind, was bis auf einige wenige der Zersetzung widerstehende Kryställchen in 24 Stunden geschehen zu sein pflegt. Sodann wirft man die Krystallmasse auf ein Filter, und wascht sie mit kaltem Wasser vollständig aus. Nach dem Trocknen erscheint sie aus kleinen glänzenden bräunlich-weifsen prismatischen Kryställchen bestehend. Waschwasser und Filtrat hinterlassen nach dem Abdampfen

eine Spur eines amorphen Körpers, der in concentrirter Lösung eine schön violette Färbung zeigt.

Werden die Krystalle mit einem Gemisch von Weingeist und Aether behandelt, so lösen sie sich mit schwach gelblicher Farbe auf; alsbald wird jedoch die Lösung dunkler, braungelb, und wird sie nun bei gelinder Wärme in einem Cylinderglase der allmälichen Verdunstung überlassen, so kriechen an den Wänden des Glases zolllange dunkelviolette Nadeln hinauf, und es scheiden sich auch in der Flüssigkeit concentrisch gruppirte, bei durchfallendem Lichte dunkelviolette, bei auffallendem Lichte schwarzgrüne Nadeln aus. Wird die Mutterlauge abgegossen und weiter concentrirt, so krystallisiren vierseitige Prismen von bräunlichweifser, *blonder* Farbe. Diese letzteren wurden durch Umkrystallisiren aus wässerigem kochendem Weingeist, woraus sie beim Erkalten in 1½" langen, schön glänzenden blonden Nadeln herausfallen, und durch wiederholte Sublimation gereinigt, und der Elementaranalyse unterworfen. Bei 100° C. getrocknet gaben

I. 0,3418 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,462 Kohlensäure und 0,0685 Wasser.

II. 0,311 Grm. Substanz 0,421 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

III. 0,372 Grm. Substanz 0,505 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

Hieraus berechnen sich folgende Data :

			berechnet		gefunden		
					I.	II.	III.
26	Aeq.	Kohlenstoff	156	36,53	36,86	36,92	37,02
10	„	Wasserstoff	10	2,34	2,23	2,39	2,38
6	„	Chlor	213	49,88	—	—	—
6	„	Sauerstoff	48	11,25	—	—	—
			427	100,00			

Diese Analysen lassen über die Beziehung dieses Körpers zu Hexachlorxylon keinen Zweifel; das Hexachlorhydro-

xylon entsteht aus dem Hexachlorxylon durch Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff; doch sprechen sie deutlich dafür, dafs der Körper noch nicht vollkommen rein war, sondern noch eine Spur eines fremdartigen Stoffes enthielt, durch den der Kohlenstoff etwas erhöht und der Wasserstoff etwas herabgedrückt wurde. Bei einem Körper von so geringem Wasserstoffgehalt wäre ein Plus des gefundenen von 0,1 bis 0,2 pC. sicherlich zu erwarten gewesen.

Die Eigenschaften des Hexachlorhydroxylons sind folgende :

Blonde glasglänzende zolllange Nadeln, in ihrem Habitus sehr ähnlich denen der Benzoësäure, mit schiefen Endflächen, löslich in kaltem starkem Weingeist und in Aether; in verdünntem Weingeist beim Kochen löslich, beim Erkalten aber wieder daraus niederfallend; in Wasser wenig löslich, das damit gekochte Wasser färbt sich mit der Zeit schmutzigviolett. Werden die Krystalle in starkem Weingeist und Aether gelöst, so verwandelt sich, wie es scheint, ein Theil derselben immer in die weiter unten zu erwähnende violette Verbindung. Wird das Hexachlorhydroxylon längere Zeit mit beständig erneuertem Wasser gekocht, so nimmt das Wasser eine geringe Menge desselben auf, läfst es jedoch schon während des kochendheifsen Filtrirens wieder fallen; dabei nimmt die anfangs nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit eine entschieden kobaltrothe und dann schmutzig violette Färbung an, und nach einiger Zeit bilden sich an der Oberfläche derselben bei auffallendem Lichte schwarzgrüne, bei durchfallendem dunkelviolette Nadeln, wahrscheinlich ebenfalls die unten zu erwähnende Verbindung. Auch Essigsäure nimmt das Hexachlorhydroxylon in der Hitze auf, das beim Erkalten jedoch Herausfallende enthält zahlreiche schwarzrothe Nadeln beigemengt; wird die Behandlung mit Essigsäure wiederholt, so wird jedesmal wieder ein Theil auf diese Weise verwan-

delt. Aus der kalten weingeistigen Lösung kann das Hexachlorhydroxylon durch Wasser beinahe vollständig ausgefällt werden.

Wird es in einem geeigneten Sublimationsapparate erhitzt, so sublimirt es bei 180° C. ohne vorheriges Schmelzen bis auf einen sehr geringen kohligen Rückstand vollständig in 1 bis 1½" langen Nadeln.

Verdünnte Kalilauge färbt die Krystalle prachtvoll chromgrün, dann erfolgt Lösung mit schmutzig-grüner Färbung, die bald ins Braunrothe übergeht. Auch nach längerer Zeit erfolgt in der Lösung keinerlei Ausscheidung. Salzsäure fällt aus der kalischen Lösung einen braungelben harzartigen amorphen Körper.

Kaustisches Ammoniak verhält sich ganz ähnlich.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das Hexachlorhydroxylon nicht ein, in der Wärme dagegen erfolgt unter dunkelbrauner Färbung rasche Zersetzung.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es nach längerer Einwirkung in goldgelbe rhombische Blättchen.

Eine säurefreie Auflösung von *Eisenchlorid* verwandelt es ebenfalls in gelbe Schüppchen und Blättchen.

Wird eine weingeistige Auflösung des Hexachlorhydroxylons mit *salpetersaurem Silberoxyd* erwärmt, so bildet sich ein Silberspiegel, und das Filtrat abgedampft giebt dunkelviolette Krystalle.

Wird endlich Hexachlorhydroxylon längere Zeit mit *unterchlorigsaurem Natron* behandelt, so geht es in gelbe Blättchen über.

Eine Vergleichung der Eigenschaften dieses Körpers mit denen der analogen Verbindungen der Chlorchinonreihe wird es aufser Zweifel setzen, dafs bei merkwürdiger Uebereinstimmung in einzelnen Puncten doch anderseits wieder wesentliche Differenzen bestehen, die dem Gedanken an Identität

aufs Positivste widersprechen. Besonders bemerkenswerth erscheint mir die grofse Neigung dieses Körpers, durch die verschiedensten Agentien sich in die mehrfach erwähnte violette Verbindung zu verwandeln. In der That erfolgt diese Umwandlung, wie der plötzliche Farbenwechsel der Lösung lehrt, schon durch Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, aufserdem durch Kochen mit Wasser, Behandlung mit Essigsäure und Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd, während durch Behandlung mit andern oxydirenden Agentien der Körper in eine gelbe Verbindung übergeht.

Violette Verbindung. Violettes Hexachlorhydroxylon?

Leider war die Ausbeute an dieser Verbindung so gering, dafs nach den Reinigungsoperationen durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht so viel übrig blieb, um damit mehrere Analysen zur Feststellung ihrer Zusammensetzung ausführen zu können. Ich beschränkte mich daher auf das Studium ihrer Eigenschaften, die sie, wie aus dem gleich Mitzutheilenden erhellen wird, als eine dem violetten Bichlorhydrochinon Städeler's entsprechende erscheinen lassen. Würde dieser Körper in der That, was auch wahrscheinlich ist, in derselben Beziehung zum Hexachlorhydroxylon stehen, wie Städeler's violettes Bichlorhydrochinon zum farblosen, so wäre seine Zusammensetzung ausdrückbar durch die Formel :

$$C_{26}H_{12}Cl_6O_{10}.$$

Diese würde geben :

26	Aequ.	Sauerstoff	156	33,84
12	„	Wasserstoff	12	2,61
6	„	Chlor	213	46,21
10	„	Sauerstoff	80	17,34
			461	100,00.

Seine Eigenschaften sind folgende : Dunkelrothe fast schwarz aussehende prismatische Krystalle, unter dem Mikro-

scop dunkelviolett, bei auffallendem Lichte schillernd schwarzgrün, ohne Geruch und von beifsendem Geschmack, in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem schwer löslich, wobei sich das Wasser gelb färbt, in Alkohol und Aether löslich, wobei sich jedoch immer ein Theil der Verbindung in gelbe rhombische Tafeln umwandelt, in heifser Essigsäure ebenfalls löslich, beim Erkalten jedoch herauskrystallisirend, und zwar zum Theil in bräunlichweifse Nadeln verwandelt (Blondes Hexachlorhydroxylon ?).

Kali löst die violette Verbindung beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe, *Ammoniak* desgleichen; die Krystalle werden dabei anfänglich schmutzig-grün, hellgrün und dann blafsgelb; die kalischen und ammoniakalischen Lösungen setzen beim Erkalten nichts ab, durch Säuren entstehen in diesen Lösungen amorphe Niederschläge.

Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erwärmen mit braunrother Farbe; wird die schwefelsaure Lösung stark mit Wasser verdünnt, so fällt ein violettrothes Pulver zu Boden, welches unter dem Mikroscop amorph erscheint.

Von *kochender concentrirter Salpetersäure* wird die violette Verbindung nur schwierig gelöst, von Salzsäure gar nicht.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der weingeistigen Lösung einen weifsen flockigen Niederschlag.

Unterchlorigsaures Natron bewirkt keine Veränderung.

Uebergiefst man die Krystalle mit einer geringen Menge starken Weingeists, so verwandeln sich dieselben während der freiwilligen Verdunstung desselben in gelbe rhombische Blättchen.

Versuche unter günstigen Bedingungen der Mengenverhältnisse des Materials angestellt, müssen lehren, ob die gelbe Verbindung, in die sich die violette durch Alkohol verwandelt, Hexachlorxylon, oder ein Körper ist, der dem *gel-*

ben Bichlorhydrochinon Städeler's entspricht; in letzterem Falle wäre seine Formel :

$$C_{26}H_8Cl_6O_6,$$

welche verlangt :

26	Aeq.	Kohlenstoff	156	36,71
8	„	Wasserstoff	8	1,88
6	„	Chlor	213	50,12
6	„	Sauerstoff	48	11,29
			425	100,00

Dieser Körper würde dann aus dem violetten durch Abgabe von 4 Aeq. Wasser entstehen. Der Zusammenhang zwischen diesen Verbindungen wäre dann folgender :

$C_{26}H_6Cl_6O_6$ = Hexachlorxylon
$C_{26}H_{10}Cl_6O_6$ = Hexachlorhydroxylon
$C_{26}H_8Cl_6O_6 + 4\ HO$ = violettes Hexachlorhydroxylon
$C_{26}H_8Cl_6O_6$ = gelbes Hexachlorhydroxylon.

Die zahlreichen Analogieen der beschriebenen Verbindungen mit denen der Chlorchinonreihe liefsen erwarten, dafs das Hexachlorxylon nicht der einzige, durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Kreosot gebildete Körper seyn werde. Die Chlorchinone, obgleich durch Behandlung der chinasauren Salze erhalten, sind Substitutionsproducte des Chinons = $C_{12}H_4O_4$, in welchen 1, 2 und 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind. Hält man diese Analogie fest, so kommt man zur Annahme einer dem Chinon entsprechenden Verbindung, aus der das Hexachlorxylon dadurch entsteht, dafs 6 Aeq. Wasserstoff darin durch 6 Aeq. Chlor vertreten sind, und die sonach nach der Formel

$$C_{26}H_{12}O_6$$

zusammengesetzt seyn würde. Giebt es aber nicht Substitutionsproducte dieser Verbindung, in denen die Anzahl der

vertretenden Chloräquivalente eine andere ist, wie die im Hexachlorxylon?

In der That habe ich mich davon überzeugt, dafs das Hexachlorxylon nicht der einzige, durch chlorsaures Kali und Salzsäure aus dem Kreosot entstehende Körper ist.

Bereits bei der Darstellung des Hexachlorxylons wurde angegeben, dafs die zähe, von gelben Krystallen durchsetzte Masse mit kaltem Alkohol ausgezogen wird, wobei sich die Krystalle abscheiden, und eine braunrothe Lösung erhalten wird; man wascht die Krystalle auf dem Filter so lange mit kaltem Alkohol nach, als derselbe noch gefärbt abläuft. Aus dieser Lösung scheidet sich nach einigen Stunden ein gelbes leichtes, hie und da körnig aussehendes Sediment aus, in welchem man durch das Mikroscop harzartige Flocken, Oeltropfen und krystallinische Schüppchen und *Nadeln* unterscheidet. Starker Weingeist löst alles wieder bis auf die Schüppchen, die nun in kaltem Weingeist nicht mehr löslich sind. Dieselben sind jedoch wahrscheinlich in dem in Alkohol löslichen Oele etwas löslich, und scheiden sich daher etwas später aus. Ob dieser Körper identisch mit Hexachlorxylon, konnte wegen der äufserst geringen Menge desselben, er reichte nicht einmal für eine einzige Analyse aus, nicht festgestellt werden. Dafs aber die Nadeln Hexachlorxylon nicht sind, dafür bürgt ihre Löslichkeit in kaltem Weingeist.

Die Lösung, welche durch Behandlung der Krystallmasse mit kochendem, sehr verdünntem Weingeist erhalten wurde, setzte beim Erkalten ebenfalls ein flockig-körniges Sediment ab, in welchem man unter dem Mikroscop ebenfalls Oeltropfen, Harz, durchsichtige tafelförmige Schüppchen und cholestearinähnliche Blätter unterschied. Dasselbe wurde mit kaltem starkem Weingeist auf dem Filter wiederholt ausgewaschen, dann aus kochendem verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallisirt. Es stellte nun dieser Körper ziemlich

grofse, prachtvoll glasglänzende, blafs goldgelbe, vierseitige rhombische Tafeln dar, die durch ihren ganzen Habitus sich von dem Hexachlorxylon unterschieden. Zur Analyse wurde er sublimirt, und dabei in prachtvollen, äufserst dünnen, biegsamen, bei durchfallendem Lichte irisirenden Blättern erhalten. Das Material reichte gerade für eine Analyse (Kohlen- und Wasserstoffbestimmung) und zur Feststellung einiger Eigenschaften aus. Bei 100° C. getrocknet gaben :

0,232 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3385 Kohlensäure und 0,040 Wasser.

Die Formel : $C_{26}H_7Cl_5O_6$ giebt :

			berechnet		gefunden
26	Aeq.	Kohlenstoff	156	40,15	39,79
7	„	Wasserstoff	7	1,80	1,91
5	„	Chlor	177,5	45,68	—
6	„	Sauerstoff	48	12,37	—
			388,5	100,00.	

Demnach wäre dieser Körper *Pentachlorxylon*. Die Eigenschaften, die mir seine geringe Menge festzustellen erlaubte, sind folgende :

Prachtvolle goldgelbe Blättchen und Tafeln, sehr dünn und biegsam, und beinahe vollkommen durchsichtig, in Wasser unlöslich, löslich in verdünntem kochendem Weingeist, woraus es durch Wasser vollständig ausgefällt werden kann. Ein Theil fällt auch bereits beim Erkalten heraus. In Aether in allen Verhältnissen löslich. In kochender Essigsäure ist es ebenfalls löslich, jedoch, wie es scheint, schwerer, wie das Hexachlorxylon. Salpetersäure löst erst nach längerem Kochen, Schwefelsäure mit braunrother Farbe.

Ammoniak greift in der Kälte die Krystalle wenig an, in der Wärme löst es dieselben mit violetter Farbe; auch Kali greift dieselben in der Kälte schwieriger an, beim Erwärmen erfolgt Lösung mit braunschwarzer Farbe.

Nach längerem Stehen scheidet sich aus den kalischen Lösungen nichts aus. Die Krystalle endlich sind bei 165° bis 180° C. sublimirbar, ohne vorher zu schmelzen.

Der aus der kalten Alkohollösung herausfallende Körper, so wie der oben beschriebene verdienten ein näheres Studium, welches übrigens, falls nicht vortheilhaftere Methoden ihrer Darstellung aufgefunden werden sollten, nicht unbeträchtliche Mengen von Material erfordern würde. Der bei Weitem in gröfster Menge gebildete Körper ist das Hexachlorxylon; durch Behandlung von 1 Civilpfund Kreosot erhielt ich nicht mehr wie 14 Grm. *rohen* Hexachlorxylons, und die Menge der zwei andern Stoffe betrug schon vor ihrer Reinigung kaum mehr wie 1 Grm. Ich glaube daher in meinen Verhältnissen hinlänglich entschuldigt zu seyn, wenn ich über diese Verbindungen und ihre Eigenschaften nur Andeutungen zu geben im Stande bin. Aus demselben Grunde mufste ich es vorderhand auch unerledigt lassen, was der aus der Mutterlauge vom Hexachlorxylon durch Wasser gefällte Körper und ob er namentlich nicht mit Pentachlorxylon identisch sei. In der That erhält man durch Versetzen der Mutterlauge von dem durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist von 0,82 gereinigten Hexachlorxylon mit vielem Wasser eine Ausscheidung eines gelben krystallisirten Körpers, der möglicherweise gelöstbleibendes Hexachlorxylon, aber ebensowohl auch eine andere Verbindung sein könnte. Endlich bemerke ich hier noch, dafs die alkoholischen Mutterlaugen dieser beschriebenen und angedeuteten Verbindungen ohne Ausnahme nach längerem Stehen eine röthlich-violette Färbung annehmen, wie diefs Städeler auch bei den Chlorchinonen beobachtet hat.

Eine dem Chinon entsprechende Verbindung aus dem Kreosot darzustellen, gelang mir nicht; das Gelingen war aber bei reiflicher Erwägung gar nicht zu erwarten. Denn das Chinon entsteht durch Behandlung der Chinasäure =

$C_{14}H_{10}O_{10}$ mit Braunstein und Schwefelsäure, und sicherlich verhält sich das hypothetische Xylon zum Kreosot nicht analog, wie das Chinon zur Chinasäure, sondern vielmehr wie das Chinon zur Phenylsäure. Diejenige Verbindung, welche zu dem hypothetischen Xylon in demselben Verhältnisse steht, wie die Chinasäure zum Chinon, wäre erst noch aufzufinden.

Einwirkung von Silberoxyd auf Kreosot.

Es wurde bereits weiter oben erwähnt, dafs wenn man Kreosot auf frisch gefälltes aber getrocknetes Silberoxyd tropfenweise giefst, eine äufserst heftige Einwirkung erfolge, die sich zuweilen bis zur Entzündung und Explosion steigert. Wird dagegen zu überschüssigem Kreosot Silberoxyd in kleinen Parthieen gegeben, so ist die Einwirkung eine minder heftige; es findet schwache Gasentwicklung statt, das Gemisch erwärmt sich, wird braun, immer dickflüssiger, endlich purpurroth, und es wird bei einem gewissen Zeitpuncte, wenn nicht stark erwärmt wird, keine Einwirkung mehr beobachtet. In dieser Periode ist die Flüssigkeit von der Consistenz eines dicken Syrups, dunkelroth, und am Boden des Gefäfses ist das Silber im regulinischen Zustande, zum Theil aber als *oxalsaures Silberoxyd* abgelagert.

Wird diese Masse mit starkem Weingeist übergossen, und nun damit gekocht, so löst sich bis auf das Silber und oxalsaure Silberoxyd Alles auf. Läfst man jedoch erkalten, so trübt sich die Flüssigkeit wieder, und filtrirt man kochend heifs, so scheidet sich aus dem Filtrate während des Erkaltens ein Harz aus, während der bei weitem gröfsere Theil auch nach dem Erkalten noch gelöst bleibt.

Das ausgeschiedene Harz besitzt eine blafsrosenrothe Farbe und einen schwach aromatischen Geruch. Zur Reinigung wurde es wiederholt in kochendem Alkohol gelöst, und daraus durch Erkalten ausgeschieden. Es wurde dabei

die Beobachtung gemacht, dafs seine Löslichkeit in kochendem Alkohol in dem Grade abnahm, als es reiner wurde; es scheint daher seine Löslichkeit in Alkohol durch eine Beimengung des sogleich weiter unten zu beschreibenden Harzes befördert zu werden. In kohlensauren Alkalien ist es unlöslich, löslich dagegen in kaustischen Alkalien mit brauner Farbe. Von Aether wird es in allen Verhältnissen aufgenommen. Es schmilzt weit über 100°, bläht sich dann auf, fängt Flamme und hinterläfst eine ohne allen Rückstand verbrennliche Kohle.

Bei 100° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen, gab es folgende Resultate :

I. 0,2145 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,594 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

II. 0,249 Grm. Substanz einer andern Bereitung gaben 0,696 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	75,52	76,23
Wasserstoff	7,09	6,65
Sauerstoff	17,39	17,12
	100,00	100,00.

Da alle andern Garantieen für Reinheit dieses Körpers fehlen, so wäre hier vollständige Uebereinstimmung der analytischen Resultate mit Material von verschiedener Bereitung nothwendig, um die Aufstellung einer, wenn gleich empirischen Formel und eines Ausdrucks für die Entstehungsweise dieses Körpers aus Kreosot gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Eine solche Uebereinstimmung ergiebt sich aus obigen analytischen Details allerdings nicht, indem Kohlenstoff und Wasserstoff Differenzen zeigen, die über die Fehlergrenzen der Methode hinausgehen.

Das Wagnifs einer Formel erscheint daher hier um so gröfser, als ja die Formel für das von mir untersuchte Kreosot selbst noch nicht definitiv festgestellt erscheint. Demungeachtet mag darauf hingewiesen werden, dafs die beiden empirischen Formeln, die den gefundenen Resultaten noch am Nächsten kämen, folgende wären. Die Formel : $C_{24}H_{13}O_4$ würde verlangen :

Kohlenstoff	76,19
Wasserstoff	6,87
Sauerstoff	16,94
	100,00,

und die Formel $C_{26}H_{16}O_4$ für das Kreosot als richtig angenommen, würde das fragliche Harz, welches wir *β Kreosot-Harz* nennen wollen, aus dem Kreosot durch Oxydation von 2 Aeq. Kohlenstoff und 3 Aeq. Wasserstoff entstehen. — Diejenige Formel, welche nächst der mitgetheilten mit den gefundenen Werthen einige Uebereinstimmung zeigte, wäre : $C_{26}H_{14}O_4$; sie würde verlangen :

Kohlenstoff	77,22
Wasserstoff	6,93
Sauerstoff	15,85
	100,00,

und die Entstehung des *β* Kreosot-Harzes durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Kreosot wäre ausdrückbar durch die Gleichung :

$$C_{26}H_{16}O_4 + 2\ AgO = C_{26}H_{14}O_4 + 2\ HO + 2\ Ag.$$

α Kreosot-Harz. Der gröfste Theil des durch die Einwirkung von Silberoxyd auf Kreosot erhaltenen Productes ist in kaltem Weingeist löslich. Wird derselbe verdunstet, so bleibt ein zäher, dickflüssiger, syrupartiger Rückstand von brauner Farbe und aromatischem Geruch, der nach einiger Zeit fester wird, und allmälig zu einer glänzenden, spröden, pulverisirbaren Masse erstarrt. Dieses Harz, denn in der That

besitzt es alle Eigenschaften eines solchen, wurde in Weingeist gelöst, durch Wasser ausgefällt, dann in kaustischem Kali gelöst, aus der kalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure präcipitirt, nach dem Auswaschen abermals in Weingeist gelöst, und durch Wasser ausgefällt. Auf diese Weise gereinigt, besafs es folgende Eigenschaften :

Braune Harzmasse, gepulvert leberfarben, stark idioelectrisch, von aromatischem, keineswegs unangenehmem Geruch. Schmilzt schon zwischen 55 bis 61° C. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, löslich dagegen in kaustischem Kali, wobei anfangs schmutzig-grüne, dann dunkelviolette, endlich braungrüne Färbung eintritt. Die alkalische Lösung mit Säuren übersättigt, scheidet das Harz ab, wobei anfangs die Flüssigkeit eine blafs ziegelrothe Färbung annimmt. Die Ausfällung des Harzes aus der weingeistigen Lösung durch Wasser wird durch Zusatz einer geringen Menge von Kochsalz oder schwefelsaurer Magnesia sehr befördert. Die weingeistige Auflösung des Harzes reagirt in der Wärme schwach sauer. Erhitzt bläht es sich auf, fängt Feuer, und verbrennt ohne Rückstand. Seine weingeistige Auflösung endlich wird durch Bleizucker ohne Ammoniakzusatz gefällt.

Die Analyse des im Porcellanschiffchen geschmolzenen und bei 100° C. getrockneten Harzes gab folgende Zahlen :

0,269 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,715 Kohlensäure und 0,168 Wasser.

Daher in 100 Theilen :

Kohlenstoff	72,49
Wasserstoff	6,93
Sauerstoff	20,58
	100,00.

Mit diesem Resultate stimmt die Formel :

$C_{24}H_{14}O_5$; sie verlangt :

24 Aeq.	Kohlenstoff	144	72,72
14 „	Wasserstoff	14	7,07
5 „	Sauerstoff	40	20,21
		198	100,00.

Diese Formel wird für das *α* Kreosot-Harz verificirt durch die Analyse der Bleiverbindung. Wie bereits oben bemerkt, wird die weingeistige Lösung des *α* Kreosot-Harzes durch Bleizucker gefällt. Der silberfarbene, in Wasser und Aether unlösliche, in heifsem Weingeist nicht vollkommen unlösliche Niederschlag gab bei der Analyse bei 100° C. getrocknet folgendes Resultat :

I. 0,280 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,475 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

II. 0,508 Grm. Substanz gaben 0,186 PbO + Pb und 0,031 Pb = 0,188 PbO = 37,00 pC. Bleioxyd.

III. 0,601 Grm. Substanz gaben 0,218 PbO + Pb und 0,008 Pb = 0,2186 PbO = 36,37 pC. Bleioxyd.

Daher :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	46,45	46,28	—	—
14 „	Wasserstoff	14	4,51	4,36	—	—
5 „	Sauerstoff	40	12,91	—	—	—
1 „	Bleioxyd	112	36,13	—	37,00	36,37
		310	100,00.			

Es ist schwer, den richtigen Punct zu treffen, wo das Auswaschen der Bleiverbindung unterbrochen werden mufs, da dieselbe, wie bereits erwähnt, in Alkohol nicht vollkommen unlöslich ist. Ich habe defshalb auch, bevor ich diese Thatsache richtig erkannt hatte, bei Bleibestimmungen Resultate erhalten, die von den mitgetheilten etwas abwichen, und den Bleioxydgehalt sämmtlich um etwa 2 bis 3 pC. geringer ausfallen machten, sobald nicht lange genug ausgewaschen wurde.

Unterbricht man dagegen das Auswaschen, wenn der ablaufende Weingeist sich zu trüben beginnt, so erhält man ein richtiges Resultat.

Im Filtrat der durch Bleizucker ausgefällten weingeistigen Lösung des *α* Kreosot-Harzes wird durch Wasser ein bleioxydhaltiger Niederschlag gefällt, den ich bisher nicht weiter untersuchte.

Bei meinen mannigfachen Bemühungen, durch Behandlung des Kreosots mit verschiedenen Agentien wohlcharacterisirte Zersetzungsproducte zu erhalten, machte ich die Beobachtung, dafs durch Behandlung des Kreosots mit Alkalien in höherer Temperatur ein Körper in gröfserer oder geringerer Menge gebildet wird, welcher der nämliche zu seyn scheint, es mag nun das Kreosot der Einwirkung des schmelzenden Aetzkalis unterworfen, oder es mag über gebrannten Kalk, oder endlich über eine alkoholische Kalilösung destillirt werden. Leider erlaubte mir die verhältnifsmäfsig geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials nicht, diesen Körper näher zu studiren; alles was ich davon angeben kann, ist, dafs er ein anfänglich farbloses, dann sich gelb färbendes Oel ist, von aufserordentlich grofsem Lichtbrechungsvermögen, leichter als Wasser, von sehr angenehmem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Es geht bei der Destillation zwischen 180 bis 190° C. über, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Weingeist und Aether. Es ist entzündlich. Alle diese Eigenschaften passen auf das *Kapnomor* Reichenbach's, welches, wie sich schon aus der Angabe seiner Darstellung schliefsen läfst, in der That ein Zersetzungsproduct des Kreosots durch Alkalien zu seyn scheint.

Wurde Kreosot über gebrannten Kalk destillirt, so waren die Erscheinungen folgende : Schon beim Vermischen des

Kalks mit Kreosot tritt Erwärmung und schwärzliche Färbung ein. Bei 90° C. zeigt sich schwache Blasenbildung in der Retorte, bei 100° C. geht eine milchige Flüssigkeit über, und das Thermometer steigt immer fort, bis es 180° C. erreicht hat. Zwischen 180 bis 190° C. geht nun eine aromatisch-riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit ziemlich rasch über, ist aber das Thermometer auf 203° C. gestiegen ein schweres, in ätherartigen Streifen destillirendes Oel, welches schwerer als Wasser ist. Fast die ganze Menge desselben geht zwischen 203 bis 208° C. über. Wie nachstehende Analyse zeigt, ist es wahrscheinlich ein Gemenge. Es wurde über Chlorcalcium entwässert und dann destillirt, wobei bei 172° C. unter stofsendem Kochen eine geringe Menge des oben erwähnten leichten Oels (Kapnomor?) überging. Das bei 203 bis 208° C. Uebergehende wurde abermals rectificirt Es besafs einen von dem Kreosot etwas verschiedenen, mehr gewürzhaften Geruch, und färbte sich nach längerem Stehen etwas röthlich. Seine Zusammensetzung war folgende :

I. 0,247 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,713 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

II. 0,200 Grm. Substanz gaben in gleicher Weise verbrannt 0,576 Kohlensäure und 0,155 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	78,74	78,55
Wasserstoff	8,54	8,61
Sauerstoff	12,72	12,84
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung ist nahezu dieselbe, die Völckel*) für das Oelgemenge erhielt, welches leichter als Wasser, bei der trocknen Destillation des Holzes zwischen 105 bis 110° C.

*) Diese Annalen LXXX, 307.

übergeht. Doch scheint diese Uebereinstimmung eine zufällige zu seyn. Schlüsse lassen sich aus den so eben mitgetheilten Beobachtungen vor der Hand keine andern ziehen, als dafs durch Destillation über gebrannten Kalk mannigfache Spaltungen des Atoms des Kreosots stattzufinden scheinen. Welcher Art aber diese Spaltungen sind, diefs mufs späteren und glücklicheren Beobachtern zur Entscheidung überlassen bleiben. Vielleicht können sie Obiges als Anhaltspunct einstens benutzen.

Schliefslich noch eine practische Bemerkung. Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, wenn ein in Handel kommendes, für Kreosot verkauftes Product Carbolsäure ist, oder doch beigemischt enthält, so giebt allerdings der Siedepunct den sichersten Aufschlufs. Noch viel einfacher und eben so sicher ist es aber, das Product mit *Eisenchlorid* und gewöhnlicher *concentrirter Essigsäure* zu prüfen. Bei Gegenwart von Carbolsäure bewirkt Eisenchlorid stets eine blau-violette Färbung, und hinterher weifsliche Trübung, und Essigsäure löst in gelinder Wärme die Carbolsäure vollständig auf. Aus Buchenholztheer bereitetes Kreosot wird durch Eisenchlorid nicht verändert, und von gewöhnlicher concentrirter Essigsäure auch in der Wärme nur theilweise aufgelöst. Für den Geübten ist der Geruch übrigens allein schon entscheidend.

Ob im Holztheer und überhaupt unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes Carbolsäure enthalten ist, wäre zunächst bei einer umfassenderen Untersuchung dieses Gegenstandes zu ermitteln. Im Theerwasser, erhalten durch Digestion von 3 Civilpfund Buchenholztheer mit 18 Pfund Wasser, konnte ich wohl Kreosot, aber Phenylsäure durchaus nicht nachweisen.

Ueber wasserfreie organische Säuren;

von *L. Chiozza.*

(Briefliche Mittheilung.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über wasserfreie organische Säuren *) bin ich zu folgenden Resultaten gekommen.

Die wasserfreie *Capronsäure* wurde erhalten durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf capronsauren Baryt; man trennt sie mittelst Aether von dem beigemengten phosphorsauren Baryt und Chlorbarium, und nach Beseitigung der gewässerten Säure, welche sich stets in geringer Menge bildet, mittelst kohlensauren Natrons dampft man die ätherische Lösung im Wasserbade ab.

So dargestellt ist die wasserfreie Capronsäure ein farbloses Oel, welches seinen physikalischen Eigenschaften nach der wasserfreien Caprylsäure sehr ähnlich ist; ihr Geruch ist im reinen Zustand nicht unangenehm, aber bei Gegenwart feuchter Luft wird sie leicht zu gewässerter Säure und zeigt sie dann den der gewöhnlichen gewässerten Capronsäure eigenthümlichen Geruch.

Ich erhielt nicht genug davon, um den Siedepunct genau bestimmen zu können.

Bei der Analyse ergab die wasserfreie Capronsäure Zahlen, die mit den durch die theoretisch vorauszusehende Formel

$$C_{12}H_{22}O_{3} = \left.\begin{matrix} C_6H_{11}O \\ C_6H_{11}O \end{matrix}\right\} O$$

geforderten übereinstimmen.

---

*) Vergl. diese Annalen LXXXIV, 106; LXXXV, 229. Auch in dieser Mittheilung liegt den Formeln Gerhardt's Schreibweise (C = 12, O = 16, für H = 1) zu Grunde. D. R.

Die wasserfreie *Angelicasäure* erhält man nach einem ganz ähnlichen Verfahren, wie ich es für die Darstellung der wasserfreien Valeriansäure angewendet habe. Sie ist ein vollkommen neutrales Oel, welches selbst in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht krystallisirt; sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem der gewässerten Säure in keiner Weise Aehnlichkeit hat. Durch die Einwirkung des Wassers wird sie nur sehr langsam sauer reagirend, während concentrirte Lösungen von Alkalien sie in der Wärme leicht auflösen.

Die Analyse der wasserfreien Angelicasäure stimmt genau mit der Formel

$$C_{10}H_{14}O_3 = \left.\begin{matrix}C_5H_7O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O.$$

Bei der Destillation wird sie etwas sauer reagirend und erhält sie einen durchdringenden Geruch nach Pfeffermünzöl. Ich bin geneigt zu glauben, dafs dieser Geruch auf der Bildung von Aceton (C_3H_6O) beruht, denn die Angelicasäure verwandelt sich, wie ich später zeigen werde, unter mehreren Umständen in Essigsäure.

Ich habe auch *Angelicasäure-Benzoësäure*

$$C_{12}H_{12}O_3 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O$$

dargestellt, in derselben Weise, wie die Valeriansäure-Benzoësäure. Sie ist gleichfalls eine ölartige Substanz, deren Eigenschaften denen der wasserfreien Angelicasäure ähnlich sind.

Die wasserfreie *Nitrozimmtsäure*

$$C_{18}H_{12}N_2O_7 = \left.\begin{matrix}C_9H_6XO\\C_9H_6XO\end{matrix}\right\}O,$$

welche ich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf nitrozimmtsaures Kali erhalten habe, ist bemerkenswerth durch die Leichtigkeit, mit welcher das wässerige Ammoniak sie zu Nitrocinnamid und nitrozimmtsaurem Ammoniak zerlegt.

Diese Reaction gestattete mir, das *Nitrocinnamid* $C_9H_8N_2O_3$ rein zu erhalten, welches noch nicht dargestellt worden war und dessen Bereitung aus Nitrozimmtsäure-Aether sehr viele Zeit erfordert.

Die wasserfreie Nitrozimmtsäure ist nur schwierig ganz rein von gewässerter Säure zu erhalten, und der Umstand, dafs sie nur wenig löslich in Aether ist, macht ihre Reindarstellung fast unmöglich.

Ich besprach weiter oben, dafs die Angelicasäure leicht zu Essigsäure wird; diese Thatsache, auf welche ich schon bei meinen ersten Versuchen, Angelicasäure darzustellen, aufmerksam geworden war, bestätigte sich in neueren Untersuchungen, die ich in Gerhardt's Laboratorium anstellte.

Das Verfahren, nach welchem ich die Angelicasäure darstellte, ist das von Gerhardt*) angegebene, welches darin besteht, Römisch-Camillenöl mit Kalihydrat zu behandeln. Ich hatte nun beobachtet, dafs jedesmal, wenn die Einwirkung des Kalis auf das Oel über die eben nothwendige Zeit hinaus dauerte, sich auf Zusatz von Säuren nur sehr wenig Angelicasäure abschied; in diesem Falle war dieselbe nicht zum Krystallisiren zu bringen und zeigte sie einen durchdringenden Geruch nach Essigsäure.

Diese Thatsachen veranlafsten mich, diese Einwirkung genauer zu untersuchen, und aus meinen Versuchen ergiebt sich, dafs die Einwirkung des Kalis auf Römisch-Camillenöl in drei sehr verschiedene Phasen zerfällt.

Zuerst verbindet sich das Oel mit dem Kali, und bildet damit eine gallertartige röthliche Masse, aus welcher auf Zusatz von Wasser das Oel sich unverändert wieder abscheidet.

Fährt man fort, mäfsig zu erwärmen, so tritt ein Zeitpunct ein, wo die Temperatur von selbst rasch steigt, während

---

*) Diese Annalen LXVII, 235. D. R.

zugleich Wasserstoff sich entwickelt. Nimmt man das Gefäfs jetzt vom Feuer, so geht die Einwirkung von selbst bis zum Ende; der Kohlenwasserstoff, welcher im Oel neben Angelylwasserstoff enthalten ist, verflüchtigt sich, und man erhält als Product eine Salzmasse, die aus angelicasaurem Kali und dem Ueberschufs des angewendeten Kalis besteht. Das Kalisalz giebt bei der Zersetzung durch eine verdünnte Säure freie Angelicasäure, welche in Form eines aromatisch-riechenden Oels aufschwimmt, das bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Wenn man — statt die Einwirkung der Wärme nach der Umwandlung des Römisch-Camillenöls in Angelicasäure sofort zu unterbrechen — fortfährt, die Masse zu erhitzen (oder einfacher, wenn man reine Angelicasäure mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt), so beobachtet man eine bei weitem reichlichere Entwicklung von Wasserstoffgas, als die bei der Bildung der Säure eintretende war. Diese dritte Phase der Einwirkung des Kalis auf Römisch-Camillenöl läfst sich, wenn sie einmal eingetreten ist, nur schwierig wieder unterbrechen, selbst durch Entfernen der Schale von dem Feuer. Hat die Entwicklung von Wasserstoffgas aufgehört, so läfst man die Masse erkalten und zersetzt sie mittelst Schwefelsäure; es scheidet sich dann nicht die geringste Spur von Angelicasäure ab. An der Stelle dieser Säure findet man eine Mischung von Essigsäure und Metacetonsäure, welche man durch Destillation des Gemenges von der Schwefelsäure und dem schwefelsauren Kali trennt. Die Scheidung der überdestillirten Säuren führt man dann nach Umwandlung derselben in Natronsalze nach den bekannten Verfahrungsweisen aus.

Das metacetonsaure Natron gab bei der Zersetzung durch salpetersaures Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löste und bei dem Erkalten der

Lösung in Form von schweren, aus Nadeln zusammengesetzten Körnern ausschied.

I. 0,477 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,287 Grm. Silber, welches noch 0,003 Grm. Kohlenstoff enthielt.

II. 0,420 Grm. desselben Silbersalzes gaben 0,299 Grm. Kohlensäure und 0,099 Grm. Wasser.

Auf 100 berechnet :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	—	19,4	19,8
Wasserstoff	—	2,6	2,7
Silber	59,5	—	59,7.

Das analysirte Salz war also wirklich metacetonsaures Silberoxyd, dessen characteristische Eigenschaften es auch alle besafs.

Das essigsaure Natron, durch Umkrystallisiren gereinigt, gab mit salpetersaurem Silberoxyd ein in sehr leichten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirtes Silbersalz, welches sich als essigsaures Silberoxyd nicht verkennen liefs.

I. 0,355 Grm. dieses Salzes gaben 0,229 Grm. Silber.

II. 0,260 Grm. desselben Salzes gaben 0,137 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

Auf 100 berechnet :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	—	14,3	14,3
Wasserstoff	—	1,9	1,8
Silber	64,5	—	64,6.

Das analysirte Salz war also essigsaures Silberoxyd.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs die Angelicasäure, welche nach ihrer Zusammensetzung mit der Acrylsäure und der Oelsäure homolog ist, es auch nach ihren Eigenschaften ist, und dafs sie durch die Einwirkung von Kali in

derselben Weise, wie die genannten beiden Säuren, gespalten wird. Die folgenden Gleichungen lassen diese Beziehungen überblicken:

$$\underbrace{C_3H_4O_2}_{\text{Acrylsäure.}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure.}} + H_2$$

$$\underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Angelicasäure.}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Metacetonsäure.}} + H_2$$

$$\underbrace{C_{18}H_{34}O_2}_{\text{Oelsäure.}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_{16}H_{32}O_2}_{\text{Aethalsäure.}} + H_2$$

Es ist möglich, dafs die Damalursäure $C_7H_{12}O_2$ sich dieser neuen Reihe homologer Säuren anschliefst.

Ich habe mich endlich noch davon überzeugt, dafs die Zimmtsäure sich, bei Gegenwart von Kali, gerade so wie die Angelicasäure verhält, und dafs sie mit derselben Leichtigkeit Essigsäure und eine andere Säure bildet, welche offenbar Benzoësäure seyn mufs:

$$C_9H_8O_2 + 2\,H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_2 + H_2.$$

Ich hoffe, dafs eine tiefer eingehende Untersuchung der Einwirkung des schmelzenden Kalis auf die organischen Säuren die Anhaltspuncte vermehrt, welche wir bereits zur Beurtheilung der Constitution dieser Säuren besitzen, und dafs sich so Beziehungen enthüllen werden, welche unsere jetzigen Kenntnisse noch nicht voraussehen lassen. Ich beabsichtige, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ausgegeben den 21. Mai 1853.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVI. Bandes drittes Heft.

Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit;

von *R. Bunsen.*

Der analytischen Chemie kann mit Recht der Vorwurf gemacht werden, dafs sie sich in neuerer Zeit vorzugsweise der Gewichtsanalyse zugewandt und die Ausbildung der volumetrischen Methoden fast ganz vernachlässigt hat. Der Grund davon scheint in dem Umstande zu liegen, dafs die meisten der bei dem mafsanalytischen Probirverfahren üblichen Methoden wenig geeignet sind, den strengeren Anforderungen wissenschaftlicher Schärfe zu genügen, und dafs fast jede dieser Bestimmungen ihre eigenen, oft nichts weniger als einfachen Vorbereitungen erfordert, die sich nur in den wenigen Fällen lohnen können, wo es sich um zahlreiche Wiederholungen einer und derselben Arbeit handelt. Ein erheblicher Gewinn für die Wissenschaft ist daher von der volumetrischen Analyse nur dann zu erwarten, wenn es gelingt, den vielen einzelnen weniger genauen Methoden dieser Art eine einzige von gröfserer Schärfe zu substituiren,

vorausgesetzt dafs diese Methode immer noch einfach genug bleibt, um dadurch in wenigen Minuten zu erreichen, was die Gewichtsanalyse in eben so viel Stunden oder Tagen leistet. Die in der nachfolgenden Arbeit erörterte Methode, welche zunächst nur die sogenannten Reductions- und Oxydations-Analysen umfafst, kann als ein Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe angesehen werden. Das Princip, worauf sie sich stützt, läuft einfach darauf hinaus, eine dem zu bestimmenden Stoff äquivalente Menge Jod auszuscheiden, und dieses mittelst schwefliger Säure volumetrisch zu bestimmen. Wendet man dabei die von Dupasquier vorgeschlagene Methode an, so mufs man sich auf das Sorgfältigste vor einem Fehler hüten, der, obwohl er die ganze Methode zu einer trügerischen macht, demungeachtet übersehen worden ist. Bekanntlich theilen sich Jod und schweflige Säure dergestalt in die Elemente des Wassers, dafs Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure entstehen (1) $J, HO, SO_2 = HJ, SO_3$. Andererseits zersetzen sich aber wiederum umgekehrt Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure in Jod, schweflige Säure und Wasser (2) $HJ, SO_3 = J, HO, SO_2$, weil der Werth der Gröfsen, welche ich Verwandtschaftscoëfficienten genannt habe, je nach den Umständen ein veränderlicher ist. Die Dupasquier'sche Methode ist daher eine vollkommen illusorische, so lange nicht die Bedingungen erfüllt sind, unter welchen die der Gleichung (2) entsprechende Reaction verschwindet, oder verschwindend klein wird. Versuche, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, zeigen, dafs wässerige schweflige Säure durch Jod nur dann vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird, wenn ihr Gehalt an wasserfreier Säure 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocent nicht übersteigt. Ist der Säuregehalt gröfser, so giebt die Methode, wie die nachstehenden Beobachtungen zeigen, nicht mehr unter einander übereinstimmende Resultate.

Ein Gemisch, das 0,18 Gewichtsprocent wasserfreier Säure enthielt, gab bei der jodometrischen Prüfung je nach dem langsamern oder schnellern Zutropfen :

Anzahl der Burettengrade	Angezeigter Procentgehalt an Säure
97,3	0,1859
94,5	0,1805
96,0	0,1834
96,5	0,1844
98,4	0,1880.

Dieselbe Säure ungefähr zur Hälfte mit Wasser verdünnt gab schon eine etwas gröfsere Uebereinstimmung :

Anzahl der Burettengrade	Angezeigter Procentgehalt an Säure
46,0	0,08788
46,4	0,08865
46,8	0,08941
46,3	0,08846
46,6	0,08903.

Erst als die Verdünnung bis auf ungefähr 0,04 Gewichtsprocent Säure gesteigert war, zeigte die jodometrische Prüfung keine gröfsern Schwankungen mehr, als den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern entsprechen :

Anzahl der Burettengrade	Angezeigter Procentgehalt an Säure
47,4	0,04528
47,6	0,04547
47,4	0,04528
47,6	0,04547
47,5	0,04537.

Mit einer Flüssigkeit, welche zwischen 0,04 bis 0,02 Gewichtsprocent wasserfreie schweflige Säure enthält, läfst sich leicht eine noch gröfsere, bis auf $\frac{1}{1000}$ genaue Uebereinstimmung erreichen, besonders wenn man ein gröfseres Volumen der Säureflüssigkeit zu den Versuchen benutzt. Eine

zu grofse Verdünnung bringt indessen andere Unbequemlichkeiten mit sich.

Nach diesen Erörterungen kann ich mich zu der Methode selbst wenden. Sie erfordert nur drei Probeflüssigkeiten: eine Lösung von Jod, eine andere von schwefliger Säure, und eine dritte von Jodkalium. Um die erstere zu bereiten, trocknet man möglichst reines Jod bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium, wiegt g Grm. davon zwischen Uhrgläsern ab, und löst in einem Litermafs die abgewogene Menge durch concentrirte Jodkaliumlösung auf, nachdem man sich zuvor überzeugt, dafs die letztere für sich oder *unmittelbar* nach Zusatz von Salzsäure keine braune Färbung zeigt. Fafst ein Burettengrad wie gewöhnlich 0,5 Cubikcentimeter, so verdünnt man die erhaltene Lösung mit so viel Wasser, dafs deren Volumen $\frac{g}{0{,}005}$ Cubikcentimeter beträgt. Jeder Burettengrad enthält dann 0,0025 Grm. des angewandten Jods. Da das im Handel vorkommende Jod, selbst das reinste, gewöhnlich Spuren von Chlor enthält, so wird es nöthig, bei der Titrirung auf diese Verunreinigung Rücksicht zu nehmen. Man löst zu diesem Zweck eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter schwefliger Säure, fällt mit Silbersolution, und digerirt die Fällung zur Entfernung des möglicher Weise mit niedergeschlagenen schwefligsauren Silberoxyds vor dem Abfiltriren mit Salpetersäure. Nennt man die angewandte Jodmenge A, die darin vorhandene Menge Jod und Chlor x und y, und das erhaltene Gemenge von Chlor- und Jodsilber B, so ist $x + y = A$, und $\frac{Ag + J}{J}\,x + \frac{Ag + Cl}{Cl}\,y = B$, oder wenn man $\frac{Ag + J}{J} = \alpha$ und $\frac{Ag + Cl}{Cl} = \beta$ setzt, $y = \frac{B - \alpha A}{\beta - \alpha}$. Aus diesem y läfst sich nun

leicht die Menge reinen Jods berechnen, welche einem Gewichtstheile des unreinen chlorhaltigen Productes äquivalent ist. Die Chlormenge y mufs nämlich nach stöchiometrischen Gesetzen dieselbe oxydirende Wirkung äufsern, wie die Jodmenge $\frac{J}{Cl}$ y. Das chlorhaltige Jod A übt daher genau dieselbe oxydirende Wirkung aus, wie die Menge reines Jod $A - y + \frac{J}{Cl}$ y. Daraus ergiebt sich aber das Gewicht des reinen Jods $a_{,}$, welches dem in einem Burettengrad enthaltenen unreinen Jod a entspricht:

$$a_{,} = a + \frac{a}{A}\left(\frac{B - \alpha A}{\beta - \alpha}\right)\left(\frac{J}{Cl} - 1\right).$$

Von dem zu den meisten der nachstehenden Versuche benutzten Jod gaben 1,4739 Grm. bei einem Versuch 2,7498 Grm. Jod- und Chlorsilber. Bei einem andern Versuche wurden aus 1,7456 Jod 3,2521 Jod- und Chlorsilber erhalten. Substituirt man diese Werthe nebst dem Werthe von a = 0,0025 in die Gleichung, so erhält man die in einem Burettengrad anzunehmende Menge *reinen* Jods aus dem ersten Versuch zu 0,0025426 Grm. und aus dem zweiten zu 0,0025348 Grm., also im Mittel $a_{,}$ = 0,0025387.

Ein weit einfacherer Weg, bei Anwendung von unreinem Jod den Werth eines Burettengrades in reinem Jod zu finden, wird sich weiter unten bei der volumetrischen Analyse des chromsauren Kalis ergeben.

Wendet man die so hergestellte Jodflüssigkeit bei einer andern Temperatur an, als bei welcher sie bereitet wurde, so begeht man einen Fehler, welcher durch die Volumenveränderung der abzumessenden Flüssigkeit bedingt wird. Da indessen diese Aenderung für eine Temperaturdifferenz von mehr als 10° C. noch nicht $\frac{3}{1000}$ der zu bestimmenden, höchstens 0,2 bis 0,3 Grm. betragenden Jodmenge ausmacht, so

kann sie innerhalb der erwähnten Temperaturdifferenz um so mehr vernachlässigt werden, als ohnehin das Atomgewicht des Jods gegen dasjenige der zu bestimmenden Stoffe unverhältnifsmäfsig grofs zu seyn pflegt.

Die volumetrische Abmessung dieser vollkommen haltbaren Jodlösung geschieht am zweckmäfsigsten in einer Burette, deren Grade 0,5 Cubikcentimeter Flüssigkeit fassen. Zur Vermeidung der Parallaxe beim Ablesen läfst man das zwischen Daumen und Zeigefinger beweglich gehaltene Instrument vertical herabhängen, und vollführt die Ablesung an der unteren Wölbung des Flüssigkeitsmeniscus, sobald dieser mit einer entfernten Horizontallinie coincidirt. Es läfst sich auf diese Art noch $\frac{1}{10}$ Grad mit Sicherheit ablesen, besonders wenn man die Ablesung einige Augenblicke verzögert, bis die an den Burettenwandungen adhärirende Flüssigkeit sich so weit gesenkt hat, dafs das Flüssigkeitsniveau constant bleibt.

Von der zweiten Probeflüssigkeit, der verdünnten schwefligen Säure, bereitet man am zweckmäfsigsten 20 bis 30 Liter auf einmal, damit die durch den Luftzutritt bewirkte Aenderung im Säuregehalt während der Dauer eines Versuchs verschwindend klein bleibt. In einer solchen Flüssigkeitsmenge entspricht die Abnahme an schwefliger Säure in einer zur Hälfte mit Luft gefüllten Flasche während der Dauer von 24 Stunden ungefähr 1 bis 2 Burettengraden, was auf die kaum 3 bis 4 Minuten betragende Dauer eines Versuchs nicht $\frac{8}{1000}$ eines Burettengrades oder 0,00002 Milligramme Jod, also eine völlig unerhebliche Gröfse ausmacht. Um der Säure die richtige Verdünnung zu ertheilen, versetzt man 20 bis 30 Liter Wasser mit einer kleinen Mafsflasche voll concentrirter schwefliger Säure, mifst von der durchgeschüttelten Flüssigkeit 100 Burettengrade ab, und prüft das Abgemessene nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit der jodhaltigen Probeflüssigkeit. Sind von dieser x Grad zur Zerstörung der

Säure nöthig, so darf man nur noch $\frac{0{,}03\ J}{a\ \ddot{S}\ \tau}$, oder wenn a ungefähr 0,0025 Grm. ist noch $\frac{48}{\tau}$ der kleinen Mafsflaschen der concentrirten schwefligen Säure der Gesammtflüssigkeit hinzufügen, um den gewünschten Concentrationsgrad, nämlich ungefähr 0,03 schweflige Säure auf 100 Wasser zu erhalten.

Als dritte Probeflüssigkeit endlich dient eine Jodkaliumlösung, welche auf 10 Cubikcentimeter Wasser ungefähr 1 Grm. Jodkalium enthält. Die Reinheit des Jodkaliums ist leicht daran zu erkennen, dafs die Flüssigkeit weder an der Luft noch unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure eine Bräunung zeigt.

1. *Jodbestimmung.*

Die gewogene Jodprobe wird in einem geräumigen Becherglase in der Jodkaliumflüssigkeit gelöst, wobei man von der letzteren auf 0,1 Grm. der Jodprobe ungefähr 4 bis 5 Cubikcentimeter anwendet. Zu der erhaltenen braunen Lösung werden so viele in einem Stöpselcylinder abgemessene Mafse der schwefligsauren Normalflüssigkeit hinzugefügt, dafs die braune Farbe vollkommen verschwindet, wobei man die an den Wänden des Stöpselcylinders adhärirende Säure jedesmal mit destillirtem Wasser in das Becherglas nachspült, das Mefsgefäfs aber vor jeder neuen Füllung mit der schwefligsauren Normalflüssigkeit wieder ausschwenkt. Es handelt sich nun darum, die Jodmenge x zu bestimmen, welche zur theilweisen Zerstörung der im Ueberschufs zugesetzten schwefligen Säure gedient hat. Zu diesem Zweck ist zunächst die Jodmenge zu ermitteln, welche zur Zerstörung der noch überschüssig vorhandenen schwefligen Säure nöthig ist. Diefs geschieht nach Zusatz von 3 bis 4 Cubikcentimeter sehr verdünnter klarer Stärkelösung durch Zutropfen der jodhaltigen

Normalflüssigkeit. Sind bis zum Eintritt der Bläuung $t_{,}$ Burettengrade hinzugesetzt, und sind in einem Burettengrad a Jod enthalten, so beträgt die zur Zerstörung der zugesetzten n Mafs schwefliger Säure nöthige Jodmenge $x + a\,t_{,}$. Ermittelt man ferner mit der Burette die Jodmenge a t, welche zur Zerstörung von 1 Mafs schwefliger Säure nöthig ist, so ergiebt sich die Gleichung $x + a\,t_{,} = n\,a\,t$ und daraus $x = a\,(n\,t - t_{,})$. Wog mithin die angewandte Jodprobe A, so ist der Jodgehalt derselben in Procenten ausgedrückt $x_{,} = \frac{100\,a}{A}\,(n\,t - t_{,})$. Setzt man $\frac{100\,a}{A} = 1$, d. h. wiegt man zur Probe genau das Gewicht 100 a ab, so giebt ganz einfach die Differenz der beiden Titrirungen $n\,t - t_{,}$ den Jodgehalt der Probe in Procenten an.

0,7979 Grm. chemisch reines Jod mit 1,0400 Grm. Jodkalium gemischt gab auf diese Weise geprüft:

$$n = 5;\ t = 73{,}2;\ t_{,} = 52{,}0;\ a = 0{,}0025387.$$

	Angewandt	Volumetr. Analyse
Jod	43,41	43,37
Jodkalium	56,59	56,63
	100,00	100,00.

2. *Chlorbestimmung.*

Chlor zersetzt Jodkaliumlösung schon in der Kälte augenblicklich und vollständig, indem es ein Aequivalent Jod in Freiheit setzt. Wird dieses auf die eben angegebene Weise volumetrisch bestimmt, so ergiebt sich die gesuchte Chlormenge x aus der Gleichung

$$x = \frac{Cl}{J}\,a\,(n\,t - t_{,})$$

oder in Procenten, wenn die Menge A zum Versuch abgewogen wurde:

$$x = \frac{100\ Cl}{A\ J}\ a\ (n\ t - t_{,}).$$

Nimmt man wieder für A das Gewicht $\frac{100\ Cl}{J}$ a, so giebt auch hier die Differenz der Titrirungen unmittelbar den Chlorgehalt in Procenten.

Um einen Begriff von der aufserordentlichen Genauigkeit dieser Methode, die zugleich zur Analyse der niederen Sauerstoffstufen des Chlors benutzt werden kann, zu geben, mag es genügen, nur eine Dichtigkeitsbestimmung des Chlorgases anzuführen. Es wurde zu diesem Zweck ein aus Salzsäure und Braunstein entwickelter, durch Wasser und dann über Chlorcalcium streichender Chlorstrom durch eine 91,005 Cubikcentimeter fassende, auf beiden Seiten ausgezogene Glasröhre geleitet, die mit dem Entwicklungsapparat durch eine vulkanisirte Kautschukröhre in luftdichter Verbindung stand. Nachdem die Röhre die constante Temperatur 2°,1 C. angenommen hatte und die atmosphärische Luft darin völlig durch Chlor verdrängt war, wurde dieselbe nach der Seite des Entwicklungsapparates hin durch Zusammendrücken der vulkanisirten Kautschukröhre dicht vor ihrer Oeffnung geschlossen, und das andere offene zur feinen Spitze ausgezogene Ende gleichzeitig in Jodkaliumlösung getaucht. Es erfolgte sogleich eine rasche Absorption, bis die Röhre völlig mit der unter Jodausscheidung zersetzten Flüssigkeit erfüllt war. Diese Flüssigkeit in ein Becherglas entleert gab bei der Titrirung $n = 9$; $t = 44,7$; $t_{,} = 5,0$; $a = 0,0025387$. Aus diesen Elementen findet man, dafs in der bei + 4° C. 91,005 Cubikcentimeter Wasser fassenden Glasröhre 0,28191 Grm. Chlor bei einem reducirten Barometerstande von $0^m,7457$ und einer Temperatur von 2°,1 C. enthalten waren. Diefs giebt für das specifische Gewicht des Chlors :

Berechnet	Gefunden
2,4489	2,4482.

3. *Brombestimmung.*

Eine Lösung von Brom läfst sich leicht auf dieselbe Weise wie Chlor bestimmen. Zur Berechnung dient die Formel :

$$x = \frac{100\ Br}{A\ J}\ a\ (n\ t - t_{,}).$$

Da das käufliche Brom stets eine kleine Menge Chlor enthält, die sich nur sehr schwer davon trennen läfst, so habe ich es vorgezogen, zur Prüfung der Methode ein Brom anzuwenden, das aus reinem Bromkalium abgeschieden war. Es wurden zu diesem Zwecke 0,2869 Grm. reines zweifach-saures chromsaures Kali, dem 2 bis 3 Grm. Bromkalium beigemengt waren, mit concentrirter Salzsäure aus einem kleinen Glaskölbchen destillirt, und das übergehende Brom mit Vermeidung jeden Verlustes in einer Jodkaliumlösung, welche 0,9030 Grm. Jodkalium enthielt, aufgefangen. Da 1 Atom $\dot{K}a\ddot{C}r_2$ gerade 3 Atom Brom in Freiheit setzt, so wog das aus dem angewandten chromsauren Kali berechnete übergegangene Brom 0,4629 Grm. Durch die volumetrische Analyse wurden folgende Elemente erhalten : $n = 6$; $t = 55,4$; $t_{,} = 44,4$; $A = 1,3659$; $a = 0,0025387$. Daraus ergiebt sich :

	Angewandt	Gefunden
Jodkalium	66,11	66,20
Brom	33,89	33,80
	100,00	100,00.

4. *Chlor- und Jodbestimmung.*

Ist ein Gemenge oder eine Verbindung von x Chlor und y Jod zu bestimmen, so mifst man am Besten zwei gleich grofse Mafse der diese Körper enthaltenden Flüssigkeiten ab. Das eine Mafs wird bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure versetzt, und durch Silbersolution gefällt. Das Gewicht der

nach längerer Digestion mit verdünnter Salpetersäure filtrirten Fällung von Brom- und Jodsilber sey A. Man bestimmt nun mittelst des zweiten Mafses, ähnlich wie es bei dem Brom angegeben wurde, die Jodmenge a (n t — t,), welche dem in diesem Mafse enthaltenen Chlor und Jod zusammengenommen äquivalent ist. Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Bedingungsgleichungen :

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} x + \frac{Ag + J}{J} y = A; \quad \frac{J}{Cl} x + y = a (n t - t_,)$$

und mithin $x = \frac{A - \frac{Ag + J}{J} a (n t - t_,)}{\frac{Ag + Cl}{Cl} - \frac{Ag + J}{Cl}}$.

Diese Methode ist nur da anwendbar, wo die Flüssigkeit keine Chlorwasserstoffsäure oder sonstige Chlorverbindungen enthält. Da dieser Bedingung in der Praxis nur selten genügt werden kann, so ist es für alle Fälle zweckmäfsiger, das Jod in dem einen Mafs Flüssigkeit als Jodpalladium zu bestimmen. Nennt man das durch Glühen des Jodpalladiumniederschlags erhaltene Palladium π, so nimmt die erste der beiden Bedingungsgleichungen folgende Gestalt an : $\frac{J}{Pd} \pi = y$, woraus sich ergiebt : $x = \frac{Cl}{J} a (n t - t_,) - \frac{Cl}{Pd} \pi$.

Die nachstehende Analyse eines Einfach-Chlorjods, das mit Königswasser bereitet war, gab :

$\pi = 0{,}1156$; $t = 241{,}6$; $t_, = 131{,}4$; $n = 1$; $a = 0{,}0050$.

	Berechnet	Gefunden
Jod	21,85	21,85
Chlor	78,15	78,15
	100,00	100,00.

5. *Chlor- und Brombestimmung.*

Um Brom auf einen Chlorgehalt zu prüfen, genügt es, eine scharf getrocknete Menge A desselben in Jodkaliumflüssigkeit zu lösen, und das dadurch abgeschiedene Jod $a(nt - t_{\prime})$ wie oben zu ermitteln. Die der Berechnung zum Grunde liegenden Bedingungsgleichungen, in denen Chlor mit y und Brom mit x bezeichnet ist, sind:

$$x + y = A;\ \frac{J}{Br}x + \frac{J}{Cl}y = a(nt - t_{\prime}),$$

woraus sich ergiebt:

$$y = \frac{a(nt - t_{\prime}) - \frac{J}{Br}A}{\frac{J}{Cl} - \frac{J}{Br}}.$$

Zur Prüfung der Methode wurden 0,1148 Grm. eines jodfreien, über Chlorcalcium getrockneten chlorhaltigen Broms in einem Glaskügelchen abgewogen, durch schweflige Säure in Bromwasserstoffsäure verwandelt, und mit Silbersolution gefällt. Das erhaltene Chlor- und Bromsilber wog 0,2826 Grm. Setzt man 0,1148 = A, und 0,2826 = B, so ergiebt sich der Chlorgehalt des untersuchten Products aus den Gleichungen: $x + y = A_{\prime};\ \frac{Ag + Br}{Br}x + \frac{Ag + Cl}{Cl}y = B_{\prime}$,

$$\text{oder } y = \frac{\frac{Ag + Br}{Br}A_{\prime} - B_{\prime}}{\frac{Ag + Br}{Br} - \frac{Ag + Cl}{Cl}}.$$

0,0948 Grm. desselben Broms in Jodkalium gelöst gaben volumetrisch geprüft: A = 0,0948; n = 1; t = 80,5; $t_{\prime}$ = 17,3; a = 0,002578.

	Gewichtsanalyse	Volum. Analyse
Brom	93,42	93,34
Chlor	6,58	6,66
	100,00	100,00.

6. Bestimmung der chlorigsauren und unterchlorigsauren Salze.

Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkaliumflüssigkeit, und fügt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Mittelst der volumetrisch bestimmten, in der Lösung abgeschiedenen Jodmenge a (n t — t,) ergiebt sich dann der Gewichtsgehalt an chloriger Säure x, oder an unterchloriger Säure x, aus den nachstehenden Gleichungen, worin A das Gewicht des angewandten Salzes oder Salzgemenges bezeichnet:

$$x = \frac{100\ \ddot{Cl}}{4\,J\,A}\ a\ (n\ t - t_{,})$$

$$x_{,} = \frac{100\ \dot{Cl}}{2\,J\,A}\ a\ (n\ t - t_{,}).$$

Zur Prüfung der Methode wählte ich ein Gemenge von ätzendem Kali mit unterchlorigsaurem Kali. Um eine genau bestimmte Menge des letztern zu dem Versuch anwenden zu können, wurden 0,3256 Grm. reines saures chromsaures Kali mit rauchender Salzsäure gekocht und das abgeschiedene, mit den Salzsäuredämpfen übergehende Chlor in eine Lösung von 4 Grm. Aetzkali geleitet. Da 2 At. $\dot{K}\ddot{C}r_2$ unter diesen Umständen genau 3 At. $\dot{C}l$ erzeugen, so mufste die Kalilösung 0,1427 Grm. von dieser letzteren Substanz enthalten.

Die volumetrische Bestimmung gab n = 4; t = 83,6; t, = 8; a = 0,002578. Diefs entspricht der Zusammensetzung:

	Angewandt	Volumetr. Analyse
Wasserhaltiges Kali	96,55	96,52
Unterchlorigsaures Kali	3,45	3,48
	100,00	100,00.

Die Methode eignet sich vorzüglich zur technischen Prüfung des Chlorkalks. Wendet man so viel von einer Lösung desselben an, als dem Gewichte von $\frac{100\ Cl}{J}$ a trocknem Chlor-

kalk entspricht, so giebt die Differenz der beiden Titrirungen ($n\,t - t_{,}$) die Bleichkraft des Productes unmittelbar in Chlorprocenten an.

7. *Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.*

Es ist bereits oben erwähnt worden, dafs schweflige Säure — und man kann noch hinzufügen auch Schwefelwasserstoff — nur dann mit Genauigkeit durch Jod zu bestimmen ist, wenn ihre Menge in einer wässerigen Lösung 0,04 pC. nicht übersteigt. Ist daher eine concentrirtere Säure zu untersuchen, so verdünnt man dieselbe in einem graduirten Mafsgefäfs so weit mit ausgekochtem, bei Luftausschlufs erkaltetem Wasser, bis sie bei dem Gesammtvolumen P die geforderte Concentration erlangt hat. Von diesem sorgfältig gemischten Gesammtvolumen P werden p Volumtheile abgemessen, mit Stärkelösung versetzt, und die zu ihrer Zerstörung nöthige Jodmenge a t volumetrisch bestimmt. Es ist dann die gesuchte, im Volumen P enthaltene wasserfreie schweflige Säure :

$$x = \frac{P\,\ddot{S}}{p\,J}\,a\,t.$$

Die Schwefelwasserstoffbestimmung geschieht in ganz analoger Weise mit Hülfe der entsprechenden Formel :

$$x_{,} = \frac{P\,\acute{H}}{p\,J}\,a\,t.$$

Als Beispiel führe ich eine Dichtigkeitsbestimmung der schwefligen Säure an. Der Versuch wurde ganz in derselben Weise, wie oben bei dem Chlor angegeben ist, ausgeführt, nur dafs das die schweflige Säure enthaltende Rohr nicht in Jodkaliumlösung, sondern in reines ausgekochtes Wasser gesenkt wurde, das rasch im Rohr emporstieg, und es bis auf

eine erbsengroſse Luftblase, die leicht in Abrechnung gebracht werden konnte, erfüllte.

Volumen des schwefligsauren Gases bei 1°,1 und 0m,7507 Barom. 90,699 Cubikc.; P = 1000; p = 194,0; t = 76,95; a = 0,0025387. Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht des schwefligsauren Gases:

Berechnet	Gefunden
2,211	2,190.

8. *Bestimmung der chromsauren Salze.*

Wird ein chromsaures Salz, z. B. saures chromsaures Kali, mit einem Ueberschuſs von rauchender Salzsäure gekocht, so entweichen auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor. Die Zersetzung erfolgt rasch und vollständig. In Jodkaliumlösung geleitet, machen diese 3 At. Chlor eine gleiche Anzahl Jodatome frei. Bestimmt man daher die bei Anwendung einer gewogenen Menge chromsauren Kalis A erhaltene Jodmenge a (n t — t,), so ergiebt sich die in der Salzmenge A enthaltene Chromsäure x aus der Gleichung:

$$x = \frac{2\,\dddot{Cr}}{3\,J}\,a\,(n\,t - t_{,})$$

oder in Procenten:

$$x_{,} = \frac{200\,\dddot{Cr}}{A\,3\,J}\,a\,(n\,t - t_{,}).$$

Setzt man wiederum $A = \frac{200\,\dddot{Cr}}{3\,J}\,a$, d. h. wägt man dieſs Gewicht gleich anfangs zur Probe ab, so giebt die Differenz der beiden Titrirungen (n t — t,) unmittelbar den Procentgehalt an Chromsäure in der untersuchten Probe an. Eben so würde diese Differenz für $A = 100\left(\frac{\dot{K} + 2\,\dddot{Cr}}{3\,J}\right)a$ den Procentgehalt an reinem chromsaurem Kali, für

$$A = 200 \left(\frac{\dot{Pb} + \ddot{Cr}}{3\,J}\right) a$$

den Procentgehalt an reinem chromsaurem Bleioxyd in diesen respectiven Salzen ergeben. Der Versuch läfst sich leicht auf folgende Weise ausführen : Man bringt die abgewogene Probe des chromsauren Salzes in das vor der Glasbläserlampe geblasene, nur 36 bis 40 Cubikcentimeter fassende Kölbchen a Fig. 1 der Tafel, füllt dasselbe mit rauchender Salzsäure bis zu $\frac{3}{4}$ an, und steckt das Entwicklungsrohr mittelst der schon ohne Ligatur vollkommen luftdicht schliefsenden, dickwandigen, vulkanisirten Kautschukröhre auf den Hals des Kölbchens. Ein Verlust an Chlor ist dabei nicht zu befürchten, da die Ausscheidung desselben erst bei dem Erwärmen beginnt. Nachdem man darauf das kleine als Ventil dienende Glaskügelchen *c* mit seinem zugeschmolzenen Stiel in die Röhrenmündung gesteckt hat, senkt man das Entwicklungsrohr in den Hals der mit Jodkaliumlösung angefüllten Retorte *d d, d*, welche ungefähr 160 Cubikcentimeter fafst, und an deren Hals eine kleine, vor der Glasbläserlampe geblasene Erweiterung zur Aufnahme der bei dem Versuch emporgeprefsten Flüssigkeit angebracht ist. Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ist alles Chlor übergegangen und durch sein Aequivalent freien Jods in der Jodkaliumlösung ersetzt. Der Inhalt der Retorte wird nun in ein Becherglas gefüllt und das ausgeschiedene Jod a $(n\,t - t_{,})$ auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Zur Prüfung der Methode wurde ein scharf getrocknetes, durch dreimalige Krystallisation gereinigtes zweifach-chromsaures Kali benutzt : 0,7116 Grm. bis nahe zum Schmelzpunct des Salzes erhitzt, verloren noch 0,0016 Grm. Wasser. Ferner gaben 1,0230 Grm. mit Salzsäure reducirt, und durch längere Digestion mit Ammoniak gefällt, 0,5327 Grm. geglühtes Chromoxyd.

Die volumetrische Analyse gab :

$A = 0{,}2379$; $n = 3$; $t = 5$; $t_{,} = 81{,}6$; $a = 0{,}0025387$;

ferner bei einem zweiten Versuch :

$A = 0{,}2943$; $n = 3$; $t = 103{,}7$; $t_{,} = 16{,}0$; $a = 0{,}0025387$.

Diefs entspricht :

	Gewichtsanalyse	Volumetrische Analyse I.	Volumetrische Analyse II.
Chromsäure *)	68,18	68,32	67,95
Kali	31,60	31,47	31,83
Wasser	0,22	0,22	0,22
	100,00	100,00	100,00.

Eine andere Probe, welche aus 0,4632 Grm. bei 150° C. getrocknetem chromsaurem Kali und 1,27 Grm. schwefelsaurem Kali gemischt war, gab :

$A = 1{,}7332$; $t = 101{,}7$; $t_{,} = 38{,}2$; $n = 5$; $a = 0{,}0025387$.

	Angewandt	Volumetr. bestimmt
Chromsaures Kali	26,72	26,91
Schwefelsaures Kali	73,28	73,09
	100,00	100,00.

Die volumetrische Analyse des reinen zweifach-chromsauren Kalis giebt das einfachste Mittel an die Hand, den Werth von a oder die Menge reinen Jods zu bestimmen, welche dem in einem Burettengrade enthaltenen Gewichte unreinen Jods entspricht. Man erhält diesen Werth aus der Gleichung :

$$a = \frac{3\,J\,A}{(\dot{K}+2\,\ddot{C}r)(n\,t - t_{,})}.$$

Eine Jodflüssigkeit, für welche nach der im Eingange dieser Untersuchung angeführten Gewichtsanalyse $a = 0{,}002543$ Grm. reines Jod im Burettengrad gefunden worden waren, gab bei der volumetrischen Prüfung mittelst chromsauren Kalis :

---

*) Das Atomgewicht des Chroms zu 335,09 angenommen.

$A = 0{,}3637;\ n = 6;\ t = 65{,}0;\ t_{,} = 24{,}2.$

Diefs führt auf den fast vollkommen übereinstimmenden Werth $a = 0{,}002545$ Grm.

9. *Bestimmung der chlorsauren Salze.*

Bei der Einwirkung von erwärmter concentrirter Salzsäure auf chlorsaure Salze findet bekanntlich eine Reduction der Chlorsäure statt. Es können dabei, da keine Sauerstoffabscheidung eintritt, folgende Zersetzungen stattfinden:

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ HCl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 2\ HCl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 3\ ClO \\ 2\ HO \end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 3\ HCl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 2\ ClO \\ 2\ Cl \\ 3\ HO \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 4\ HCl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} ClO \\ 4\ Cl \\ 4\ HO \end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 5\ HCl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 6\ Cl \\ 5\ HO. \end{matrix}\right.$$

Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder alle, wirklich auftreten, läfst sich nicht voraussehen. Welche von ihnen aber auch neben einander gebildet werden mögen, — immer stimmen sie darin mit einander überein, dafs sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Atom Chlorsäure im chlorsauren Salz 6 Atome Jod in Freiheit setzen. x Gewichtstheile eines chlorsauren Salzes $\dot{R}\overset{.....}{Cl}$ mit concentrirter Salzsäure und Jodkaliumlösung destillirt machen daher $\frac{6\,J}{\dot{R}\overset{.....}{Cl}}\,x$ Jod frei. Wird diese Jodmenge volumetrisch als $a\,(n\ t - t_{,})$ bestimmt, so ergiebt sich:

$$x = \frac{\dot{R}\overset{.....}{Cl}}{6\,J}\,a\,(n\ t - t_{,}).$$

Eben so erhält man die in A angewandtem chlorsauren Salz enthaltene Chlorsäure $x_{,}$ in Procenten:

$$x_{,} = \frac{100\ \overset{.....}{Cl}}{A\ 6\ J}\,a\,(n\,t - t_{,}),$$

in welchem Ausdruck für $A = \frac{100\ \ddot{C}l}{6\ J}$ a die Differenz der beiden Titrirungen $(n\,t - t_{,})$ unmittelbar den Procentgehalt an Chlorsäure in der Probe angiebt.

Ein mit reinem chlorsaurem Kali wie bei der vorhergehenden Chrombestimmung ausgeführter Versuch gab :
$A = 0{,}0889;\ n = 3;\ t = 74{,}1;\ t_{,} = 7{,}2;\ a = 0{,}002578.$

	Atomistisch berechnet	Volumetrisch bestimmt
Chlorsäure	61,57	61,83
Kali	38,43	38,17
	100,00	100,00.

10. Bestimmung der Superoxyde des Bleis, Mangans, Nickels, Kobalts etc.

Der Procentgehalt an Sauerstoff im braunen Bleisuperoxyd ergiebt sich aus der Formel :

$$x = \frac{2\ O}{A\ J}\ a\ (n\ t - t_{,}).$$

Zur Darstellung des reinen Superoxyds wurde Mennige anhaltend mit kochender Essigsäure ausgezogen und das erhaltene, mit kochendem Wasser völlig ausgewaschene braune Pulver scharf getrocknet. 0,7048 Grm. davon gaben beim Glühen in einem trocknen Luftstrom 0,004 Grm. Wasser und 0,043 Grm. Sauerstoffverlust.

Bei der mit 0,7402 = A Grm. ausgeführten volumetrischen Analyse wurden erhalten :

$$n = 5;\ t = 58{,}8;\ t_{,} = 9{,}8;\ a = 0{,}002578.$$

Diefs führt auf die Zusammensetzung :

	Atomistische Berechnung	Gewichts-Analyse	Volumetrische Analyse
Blei	86,12	87,23	86,95
Sauerstoff	13,31	12,20	12,48
Wasser	0,57	0,57	0,57
	100,00	100,00	100,00.

Um den Procentgehalt an Mangansuperoxyd x in einer Braunsteinprobe A zu ermitteln, dient die Formel :

$$x = \frac{100\ \ddot{M}n}{A\ J}\ a\ (n\ t - t_{,}).$$

0,4839 Grm. Mangansuperoxydoxydul (Manganoxyduloxyd), das durch Glühen von reinem kohlensaurem Manganoxydul an der Luft erhalten war, gab :

A = 0,4839; n = 3; t = 78,3; $t_{,}$ = 16,4; a = 0,0025387.

Und bei einer zweiten Analyse desselben Products :

A = 0,3725; n = 3; t = 75,7; $t_{,}$ = 59,4; a = 0,0025387.

	Atomistische Berechnung	Volumetrische Analysen I.	II.
1 Atom Mangansuperoxyd	37,98	39,37	39,25
2 „ Manganoxydul	62,02	60,63	60,75
	100,00	100,00	100,00.

Es scheint diesen beiden Versuchen zufolge, als ob die durch Glühen der Manganoxyde bei Luftzutritt erhaltene Oxydationsstufe in ihrer Zusammensetzung nicht ganz scharf der für dieselbe angenommenen Formel entspreche. Ist diefs der Fall, so würde man den aus diesem Umstande bei Manganbestimmungen erwachsenden Fehler leicht durch eine jedesmalige volumetrische Prüfung des geglühten Manganniederschlags beseitigen können.

Ein Pyrolusit aus Böhmen, welcher nach einer Gewichtsanalyse 0,32 pC. Kieselerde, 0,08 pC. Eisenoxyd und 0,5 pC. Wasser enthielt, gab :

A = 0,3128; n = 5; t = 79,3; $t_{,}$ = 44,0; a = 0,0025387.

Mangansuperoxyd	98,25
Eisenoxyd . .	0,08
Kieselerde . .	0,32
Wasser . . .	0,50
	99,15.

11. Bestimmung der Jodsäure, Vanadinsäure, Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, des Ozons etc.

Da alle diese und noch viele andere volumetrische Bestimmungen im Wesentlichen nach ein und derselben Methode ausgeführt werden, und die Ableitung der dabei zum Grunde liegenden Bedingungsgleichungen aus dem Vorhergehenden zur Genüge verständlich seyn dürfte, so wird es hinreichen, aus dieser Gruppe nur ein Beispiel anzuführen. Ich wähle dazu die Bestimmung der Jodsäure.

Destillirt man die freie oder an eine Basis gebundene Säure mit einem Ueberschufs von rauchender Salzsäure, so gehen für jedes Atom Jodsäure 4 Atome Chlor über, während 1 Atom Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt. Der Procentgehalt an Jodsäure in einem Salzgemenge vom Gewichte A ergiebt sich daher nach dem bei der Chrombestimmung angegebenen Verfahren mit Hülfe der Formel :

$$x = \frac{100\,(\dot{R} + \dddot{J})}{A\,4\,J}\,a\,(n\,t - t_{,}).$$

Zur Prüfung der Methode diente ein Gemenge von 0,5321 Chlorcalcium mit 0,2755 jodsaurem Baryt. Die volumetrische Prüfung desselben gab :

$$n = 3;\ t = 85{,}5;\ t_{,} = 31{,}4;\ a = 0{,}002578.$$

	Angewandt	Volumetrische Analyse
Chlorcalcium	65,53	65,89
Jodsaurer Baryt	34,47	34,11
	100,00	100,00.

12. Volumetrische Trennung von Ceroxyd und Lanthanoxyd.

Man trennt zunächst beide Oxyde gemeinschaftlich als oxalsaure Salze, löst diese in concentrirter Schwefelsäure auf, und fällt mit Kalihydrat. Die erhaltenen Oxydulhydrate werden in concentrirter Aetzkalilösung suspendirt, mit einem Strom

Chlorgas behandelt, und dann sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag, welcher das Cer, wie unten gezeigt werden wird, als Oxyduloxyd enthält, wird noch feucht in dem oben beschriebenen Kölbchen mit rauchender Salzsäure übergossen, worin er sich schon in der Kälte mit brauner Farbe löst. Erst bei dem Erhitzen entweicht auf 1 Atom Ceroxyduloxyd 1 Atom Chlor, das in die Jodkaliumlösung der Retorte geleitet 1 Atom Jod ausscheidet. Beträgt diese volumetrisch bestimmte Jodmenge $a(nt - t_{,})$, so ist die Menge des im Niederschlage enthaltenen Ceroxyduloxyds :

$$x = \frac{(3Ce + 4O)}{J} a(nt - t_{,}),$$

oder in Ceroxydul $x_{,}$ ausgedrückt :

$$x_{,} = \frac{3\dot{C}e}{J} a(nt - t_{,}).$$

Zur Prüfung der Methode hat Herr Kjerulf aus Christiania folgenden Versuch angestellt : Ein Gemenge von Cer- und Lanthanoxydhydrat, das aus Cerit erhalten, und auf das Sorgfältigste von Thonerde, Kieselerde, Kalk, Eisenoxyd und von den gewöhnlich im Cerit auftretenden, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen befreit war, wurde in einer Kalilösung mit Chlor behandelt, von der das Lanthan enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirt, wieder in der Kälte in Salzsäure gelöst, durch Kali gefällt, nochmals mit Chlor behandelt, und nach siebenmaliger Wiederholung dieser Operationen zu dem Versuche benutzt. Eine unbestimmte Menge des zu einer gelben feuchten Gallerte eingetrockneten Niederschlags gab bei der volumetrischen Prüfung :

$$n = 2;\; t_{,} = 20{,}1;\; t = 106{,}9;\; a = 0{,}0025387.$$

Die im Destillirkölbchen enthaltene Ceroxydullösung lieferte nach der Neutralisation durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak 1,2127 Grm. oxalsaures Ceroxydul. Von diesen

gaben wiederum 0,5275 Grm. bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2073 Grm. Kohlensäure und 0,0460 Grm. Wasser. Geht man von der Annahme aus, daſs das Salz ein neutrales ist, so muſs der Sauerstoffgehalt des Ceroxyduls den dritten Theil von dem der Oxalsäure betragen und daher die Zusammensetzung des Ceroxyduls selbst folgende seyn :

Cer	87,918
Sauerstoff	12,082
	100,000.

Daraus ergiebt sich das Atomgewicht des Cers zu 727,7. Legt man dieſs Atomgewicht zu Grunde, so erhält man :

	Berechnet	
1 Atom Ceroxydul	59,45	59,13
1 „ Oxalsäure	32,47	32,15
1 „ Wasser	8,08	8,72
	100,00	100,00.

Das in dem Gesammtgewicht 1,2137 des oxalsauren Ceroxyduls vorhandene Ceroxydul enthält diesen Versuchen zufolge 0,0866 Sauerstoff. Vor seiner mit Salzsäure bewirkten Reduction zu Oxydul war noch ein Antheil Sauerstoff damit verbunden, der sich mit Hülfe der angeführten Formel aus den obigen volumetrischen Daten zu 0,0296 berechnet. Da sich 0,0866 : 0,0296 wie 3 : 1 verhält, nämlich :

	Gefunden	Berechnet
Sauerstoff im niedrigsten Ceroxyd . . .	0,0866	0,0872
Mehrgehalt an Sauerstoff im untersuchten höheren Oxyd	0,0296	0,0291

so läſst sich daraus der Schluſs ziehen, daſs das Ceroxydulhydrat durch Behandlung mit Chlor in einer Aetzkalilösung im Oxyduloxyd von der Form $\dot{\mathrm{Ce}}\,\dddot{\overline{\mathrm{Ce}}}$ übergeht, und daſs das Verhalten dieser Oxydationsstufe bei dem Erhitzen mit Salzsäure zur volumetrischen Bestimmung des Cers selbst bei Gegenwart von Lanthan benutzt werden kann.

Aufser den betrachteten und einer grofsen Anzahl anderer Stoffe, welche eine Ausscheidung von freiem Chlor bewirken, können auch noch diejenigen Substanzen bestimmt werden, welche sich leicht und vollständig durch Chlor höher oxydiren lassen. Man erhitzt diese Substanzen mit rauchender Salzsäure und einer gewogenen Menge reinen zweifachchromsauren Kalis p, und leitet das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung, worin man das dadurch abgeschiedene Jod wie gewöhnlich bestimmt. Die gefundene Menge desselben $a(n\,t - t_{,})$ ist gleich der dem angewandten chromsauren Kali äquivalenten Jodmenge $\frac{p\,3\,J}{\dot{K}\,\dddot{Cr}_2}$, weniger der dem angewandten Oxydul äquivalenten Jodmenge j. Diese letztere ist daher $j = \frac{p\,3\,J}{\dot{K} + 2\,\dddot{Cr}} - a(n\,t - t_{,})$.

Aus dem so erhaltenen Jodäquivalent der gesuchten Substanz läfst sich dann das Gewicht der Substanz selbst durch eine einfache stöchiometrische Betrachtung leicht finden, wie die nachstehenden Beispiele zeigen.

13. Bestimmung des Eisenoxyduls für sich und neben Eisenoxyd.

Der Eisenoxydulgehalt e in einer Eisenprobe ergiebt sich aus folgender Betrachtung: j bezeichnet die Menge Jod, deren das der volumetrischen Prüfung unterworfene Eisenoxydul bedarf, um zu Eisenoxyd oxydirt zu werden. Diese Jodmenge verhält sich aber zu dem gebildeten Eisenoxydul wie $J : 2\,\dot{Fe}$. Das in der angewandten Eisenprobe enthaltene Eisenoxydul ist daher, wenn man für j dessen oben gefundenen Werth substituirt:

$$(1)\quad e = \frac{6\,\dot{Fe}}{(\dot{K} + 2\,\dddot{Cr})}\,p - \frac{2\,\dot{Fe}}{J}\,a(n\,t - t_{,}),$$

das darin enthaltene Eisen $e_{,}$ aber :

$$(2)\quad e_{,} = \frac{6\,\mathrm{Fe}}{\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{Cr}}}\,p - \frac{2\,\mathrm{Fe}}{J}\,a\,(n\,t - t_{,}),$$

oder endlich das darin befindliche Eisenoxyd :

$$(3)\quad e_{,,} = \frac{3\,\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}}{(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{Cr}})}\,p - \frac{\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}}{J}\,a\,(n\,t - t_{,}).$$

Die Formel (1) bleibt nur so lange richtig, als der Bedingungsgleichung $\frac{J}{2\,\dot{\mathrm{Fe}}}\,e < \frac{3\,J}{(\dot{\mathrm{K}} + 2\,\dddot{\mathrm{Cr}})}$ genügt wird.

Diefs ist der Fall, wenn auf einen Gewichtstheil der Eisenprobe ein oder mehr Gewichtstheile chromsaures Kali angewandt werden. Eine ähnliche Beschränkung gilt natürlich auch für die Gleichungen (2) und (3).

Handelt es sich darum, Eisenoxydul für sich oder neben Eisenoxyd zu bestimmen, so füllt man zunächst das Destillirkölbchen zu zwei Dritteln mit rauchender Salzsäure an und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure, indem man einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure wirft. Sobald die Luft auf diese Art aus dem Kolben entfernt ist, wirft man die in einem offenen kurzen weiten Glasröhrchen abgewogenen Proben von chromsaurem Kali p nebst der zu untersuchenden Substanz A in die Säure, steckt das Entwicklungsrohr auf, und verfährt im Uebrigen wie bei der Bestimmung des chromsauren Kalis.

Sehr scharf getrockneter, in schönen Octaëdern krystallisirter Magneteisenstein aus Tyrol gab nach dieser Methode analysirt :

$$A = 0{,}2869;\; p = 0{,}4206;\; n = 6;\; t = 71{,}3;\; t_{,} = 65{,}6;\; a = 0{,}0025387.$$

	Atomistische Berechnung	Volumetrische Analyse
1 Atom Eisenoxyd	68,97	68,96
1 „ Eisenoxydul	31,03	31,04
	100,00	100,00.

Hat man dagegen metallisches Eisen oder Eisenoxyd zu bestimmen, so löst man diese Substanzen im Kölbchen in Salzsäure auf, und bewirkt die vollständige Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch Kochen mit schwefliger Säure, oder noch besser durch eine Kugel von chemisch reinem Zink, die an einen feinen Platindraht gegossen ist. Um dabei jeden Luftzutritt abzuhalten, versieht man das Kölbchen während des Kochens mit dem Aufsatz *b b,* Fig. 2. Sobald man an der farblosen Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt hat, daſs die Reduction vollendet ist, kühlt man das Kölbchen in kaltem Wasser ab, lüftet das obere Stöpselchen, wirft einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure, zieht die Zinkkugel in das Rohr *b* empor, spritzt die daran hängende Flüssigkeit mittelst einer Spritzflasche in das Kölbchen hinab, und entfernt den Aufsatz *b b,*. Nach dem raschen Zusatz des abgewogenen chromsauren Kalis verfährt man nun weiter in derselben Weise wie oben angegeben. Zur Prüfung des Verfahrens wurden 0,5603 feiner blanker Claviersaitendraht in Königswasser gelöst, die Kieselerde durch Abdampfen und Wiederauflösen in Säuren entfernt, und das Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Es wog nach dem Glühen 0,7977 Grm.

0,2087 Grm. desselben Drahtes gab volumetrisch geprüft:

$A = 0,2087$; $n = 1$; $t = 68,4$; $t_, = 11,0$; $a = 0,0025387$.

	Gewichtsanalyse	Volumetrische Analyse
Eisen	99,66	99,62
Kohle und Silicium .	0,34	0,38
	100,00	100,00.

14. Bestimmung der arsenigen Säure und ihrer Salze.

Nennt man A das Gewicht der die arsenige Säure enthaltenden Probe, p die Menge des angewandten chromsauren

Kalis, so ergiebt sich der Procentgehalt der Probe an arseniger Säure aus der Gleichung:

$$x = \frac{100}{A} \left[\frac{3\,\ddot{\ddot{A}}s}{2\,(\dot{K}+2\,\ddot{C}r)}\,p - \frac{\ddot{\ddot{A}}s}{2\,J}\,a\,(n\,t - {}'t_{,}) \right].$$

Die Menge Jod, welche die in A enthaltene arsenige Säure x bindet, ist $\frac{2\,J}{\ddot{\ddot{A}}s}\,x$; eben so beträgt das von p freigemachte Jod $\frac{3\,J}{(\dot{K}+2\,\ddot{C}r)}\,p$. Das Gewichtsverhältnifs der Arsenikprobe zum chromsauren Kali mufs daher so gewählt werden, dafs der Bedingungsgleichung $\frac{2\,J}{\ddot{\ddot{A}}s}\,x < \frac{3\,J}{(\dot{K}+2\,\ddot{C}r)}\,p$ unter allen Verhältnissen genügt wird, d. h. dafs auf 1 Gewichtstheil Arsenikprobe stets mehr als 0,998 Gewichtstheile chromsaures Kali angewandt werden. Zur Prüfung der Gleichung wurden 0,2615 Grm. reine arsenige Säure mit 0,5274 Grm. Gyps gemengt und mit 0,4334 Grm. chromsaurem Kali der Titrirung unterworfen. Der Versuch gab:

$A=0{,}7889$; $p=0{,}4334$; $n=3$; $t=79{,}8$; $t_{,}=66{,}4$; $a=0{,}0025387$.

	Angewandt	Gefunden
Arsenige Säure	33,15	33,14
Gyps	66,85	66,86
	100,00	100,00.

Nach diesen Betrachtungen halte ich es für überflüssig, noch weiter auf die übrigen hierher gehörigen Bestimmungsmethoden einzugehen, da sich diese mit der einfachsten Consequenz aus den mitgetheilten Beispielen ohne Schwierigkeit ableiten lassen.

Heidelberg den 29. März 1853.

Ueber ein Zersetzungsproduct des Teträthylammoniums;

von Prof. *Weltzien.*

(Briefliche Mittheilung.)

Durch anhaltendes und wiederholtes Erwärmen von Jodäthyl mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak, so dafs das sich Verflüchtigende condensirt wurde und zurückflofs, wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche neben Jodteträthylammonium viel Jodammonium und wohl auch die Jodverbindungen der andern Aethylbasen enthielt. Bei Einwirkung der Luft bildeten sich glänzende prismatische, schwarzrothe, in der Farbe an Jod, im Aussehen an übermangansaures Kali erinnernde Krystalle, welche wohl dieselbe Verbindung sind, die schon Hofmann (diese Ann. LXXVIII, 258) bei der Einwirkung der Luft auf Jodteträthylammonium sich bilden sah. Die Krystalle ergaben einen sehr geringen Stickstoffgehalt (zwei Bestimmungen mittelst Natron-Kalk lieferten 1,2 und 1,6 pC. Stickstoff), von welchem vorerst unentschieden bleibt, ob er nicht auf einer Verunreinigung beruht. Sie lösen sich in Alkohol, aus welcher Lösung sie indefs nicht wieder erhalten werden konnten; aus einer Lösung von Jodammonium, Jodäthylammonium oder einer alkoholischen Lösung von Jodkalium konnte die Substanz wieder in deutlichen Krystallen erhalten werden. Mit concentrirter Kalilauge gekocht bildet diese Substanz Jodkalium, jodsaures Kali, und bei der nachherigen Neutralisation mit Salpetersäure scheidet sich eine neue jodhaltige Verbindung krystallinisch aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Wird jene Substanz mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so verflüchtigt sich Jod. Wird sie in einer langen Röhre mit Natron-Kalk geglüht, so entweicht eine jodhaltige Verbindung, so dafs das Jod auf diese Weise nicht bestimmt werden konnte, indem 15 bis 20 pC. Jod sich verflüchtigten. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Substanz mit

einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde einmal 73,4 und ein anderes Mal 73,08 pC. Jod darin gefunden; zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd, wo eine längere Schichte metallischen Kupfers vorgelegt war, gaben 18,3 pC. Kohlenstoff und 4,6 Wasserstoff; 17,7 pC. Kohlenstoff und 4,5 Wasserstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff also genau in dem Aequivalentverhältnifs 2 C zu 3 H, oder 4 C zu 6 H. Rechnet man das in diesen Analysen unbestimmt Gelassene als Sauerstoff, so enthielte die Verbindung Jod und Sauerstoff nach gleichen Aequivalenten. Eine bestimmte Ansicht über die rationelle Zusammensetzung dieser merkwürdigen Verbindung getraue ich mir erst nach ausgedehnterer Untersuchung ihres chemischen Verhaltens, wozu es mir bisher an Material fehlte, aufzustellen.

Ueber die Richtung des durch Entladung angehäufter Reibungselectricität erregten Inductionsstroms;

von *H. Buff.*

Die inducirende Wirkung des Entladungsstroms der Flaschenbatterie in einem Nebendrahte haben J. Henry *) in New-Jersey und Riefs **) fast gleichzeitig, beide unabhängig von einander, nachgewiesen. Beide Gelehrte wurden im Wesentlichen auf demselben Wege zu dieser Entdeckung geführt. Man denke sich einen Kupferdraht um ein langes Glasrohr in etwa 100 sorgfältig von einander isolirten Schraubenwindungen gelegt. Ueber diese so gebildete (Haupt-) Spirale werde ein etwas weiteres Glasrohr geschoben, und

*) Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, 300.

**) Pogg. Ann. XLVII, 55.

um dasselbe ein zweiter Kupferdraht in ähnlicher Weise gewickelt, wie der erste um das innere Rohr. Die beiden Enden dieser (Neben-) Spirale verbinde man mit einem dritten Schraubendrahte, der Magnetisirungs-Spirale, welche in genügender Entfernung von der Hauptspirale, um aufserhalb ihres inducirenden Einflusses zu stehen, horizontal, von Ost nach West aufgestellt ist. In den drei Spiralen seyen die Windungen nach einerlei Richtung gewickelt. Wird in die Magnetisirungsspirale eine englische Nähnadel gelegt, dann durch die Hauptspirale eine Leidner Batterie entladen, so empfängt die Nadel eine bald mehr bald weniger kräftig entwickelte magnetische Polarität.

Auf ähnliche Weise hat Henry gezeigt, dafs auch die Inductionsströme höherer Ordnungen durch Reibungselectricität hervorgebracht werden können. Es sey in Fig. 3 der Tafel *a b c* ein Hauptdraht, *d e h g* ein Nebendraht oder secundärer Draht, *l k m n* ein Nebendraht des secundären Drahts oder ein tertiärer Draht. Es seyen ferner *c b* und *e d*, so wie *h g* und *k l* parallel neben einander hergehende Stücke dieser Drähte, z. B. Spiralpaare der oben beschriebenen Art. Geht nun der Entladungsstrom durch den Hauptdraht, so wird in dem parallelen Stücke *e d* der secundäre Strom hervorgerufen, der in der geschlossenen Nebenleitung cirkulirend, durch Induction von *h g* auf *k l* einen tertiären Strom entwickelt. Letzterer kann dann mittelst der im tertiären Drahte eingeschlossenen Magnetisirungsspirale nachgewiesen werden. Eben so liefs sich in einem Nebendrahte des tertiären Drahtes ein Strom vierter Ordnung erzeugen, u. s. w.

Die Fähigkeit dieser Ströme Stahlnadeln zu magnetisiren liefs sich theoretisch nicht unbedingt voraussehen; der Analogie gemäfs konnte man erwarten, dafs die durch Entladung einer Batterie gebildete electrische Welle im Augenblicke des Anschwellens und im Augenblicke des Verschwindens in

einem nebenliegenden Stromleiter gleiche electrische Massen erregen werde, die nach entgegengesetzten Richtungen fließend, da sie fast gleichzeitig auftreten, in ihrer Wirksamkeit nach Aufsen sich wechselseitig aufheben müssen *). Die beiden entgegengesetzten, der Quantität nach gleichen Ströme konnten aber in der Stärke verschieden seyn. Die beobachtete Wirkung war dann die Differenz zweier Impulse. Einen der Gröfse dieser Wirkung entsprechenden Nebenstrom, gleichsam Differenzstrom, glaubten sowohl Henry wie Riefs als einfachen Strom betrachten zu dürfen und legten demselben eine bestimmte Richtung bei.

Welche diese Richtung sey, hoffte man anfangs aus der Lage der Pole einer unter dem Einflusse des Nebenstroms magnetisirten Stahlnadel ableiten zu können. Mit grofser Umsicht ausgeführte vergleichende Versuche von Riefs belehrten jedoch bald, dafs diese Methode unsicher ist. Riefs versuchte daher ein anderes Verfahren **). Er setzte die freien Enden des Nebendrahts auf die entgegengesetzten Flächen einer dünnen Harzplatte und entlud dann die Batterie durch den Hauptdraht. Obschon bei dieser Anordnung der Nebenstrom nicht entstehen konnte, so zeigte sich doch das electrische Gleichgewicht des Drahts schon durch den Act, der den Nebenstrom einleitet, gestört, denn auf der Harzplatte waren eigenthümliche electrische Figuren entstanden, zu deren Erkennen in den meisten Fällen ein leichtes Anhauchen der Fläche hinreichte. Durch Bepuderung mit einem Gemenge von Schwefelblumen und Mennige wurden sie fixirt. Sie waren desto gröfser und ausgebildeter, einen je stärkeren Nebenstrom man hervorgerufen hatte, und zeigten je nach ihrer

---

*) So Faraday in der ersten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen. Pogg. Ann. XXV, 97.

**) Pogg. Ann. LI, 351.

Lage gegen den Hauptstrom bestimmt ausgeprägte Verschiedenheiten, welche weder durch die Stärke des Entladungsstroms, noch durch den Abstand des erregenden vom erregten Drahte, noch durch die Beschaffenheit des Leitungswiderstandes dieser Drähte eine Aenderung erfuhren. Gleichwohl liefs sich von der Beziehung dieser Figuren zu dem electrischen Zustande der Enden des Nebendrahts, die sie erzeugen, nach ihrer Form nichts Bestimmtes aussagen, da jede derselben aus den beiden Grundformen zusammengesetzt ist, die Lichtenberg als positive und negative unterschieden hat. — Eben so wenig gelang es Riefs, die Frage über die Richtung des Nebenstroms mit Hülfe des Condensators auszumachen. Er hatte zwei Condensatorplatten durch eine dünne Glimmerplatte getrennt; das eine Ende des Nebendrahtes wurde mit der untern Platte verbunden, das andere Ende einer kleinen Kugel genähert, in welche die obere Platte fortsetzte. Auf diese Kugel schlug im Augenblicke der Entladung der Batterie durch den Hauptdraht ein Funke über, und der Condensator wurde geladen. Die Richtung der Ladung schien zwar anfangs auf einen Nebenstrom gleichlaufend dem Hauptstrome hinzuweisen, allein bei fortgesetzter Untersuchung *) ergab es sich, dafs sie nicht selten gerade im umgekehrten Sinne eintrat, ohne dafs Riefs über die Ursache dieser Umkehrung sich Rechenschaft zu geben wufste. — Eine Andeutung des Grundes, nämlich das Daseyn zweier rasch aufeinander folgender entgegengesetzter Erregungen, durfte aber vielleicht aus dem Umstande gefolgert werden, dafs, so oft das Drahtende, von welchem der Funke überschlug, der Kugel sehr nahe stand, die Ladung des Condensators ganz ausblieb; während bei gröfserer Entfernung ein dem Hauptstrome entgegenlaufender Inductionsstrom vielleicht nicht die nöthige

*) Repert. d. Phys. VI, 238.

Kraft hatte, um durch Funkenbildung den Uebergang zu dem Condensator zu erzwingen. Diese oder ähnliche Betrachtungen leiteten Verdet *) zu einer nahe verwandten Versuchsmethode. Er führte nämlich den Inductionsstrom durch eine Lösung von Jodkalium, in welche Platindrähte eingetaucht waren. War nur eine einfache Stromwelle vorhanden, so mufsten die Platindrähte polarisirt werden, und diese Wirkung mufste sich dann mittelst des Galvanometers nachweisen lassen. Waren es aber zwei Wellen von entgegengesetzter Richtung bei gleicher Electricitätsmenge, so konnte weder Polarisation noch eine Ablenkung der Nadel eintreten. In der That blieb die Wirkung aus, wenn der erregte Draht einen durch gute Leiter geschlossenen Kreis bildete. War aber der Draht an irgend einer Stelle durch eine Luftschicht unterbrochen, so dafs ein Funke übersprang, so entstand eine sehr merkliche, und zwar mit der Gröfse der Lücke zwischen den Drahtenden zunehmende Polarisation, im Sinne eines dem Hauptstrome gleichnamigen Nebenstroms. Verdet schlofs hieraus, dafs allerdings zwei, der absoluten Menge nach gleiche Stromwellen inducirt werden, dafs aber unter diesen die dem Entladungsstrome gleichgerichtete eine gröfsere Geschwindigkeit und folglich für die Einheit der Zeit eine gröfsere Stärke besitzt.

In ähnlicher Weise hat Verdet den Inductionsstrom im tertiären Drahte untersucht. Auch in diesem Falle entstand in der Regel keine Polarisation, sobald der tertiäre Draht bis zur flüssigen Schicht metallisch geschlossen war. War jedoch eine Unterbrechungsstelle vorhanden, die vom Funken übersprungen werden konnte, so polarisirten sich die in die Flüssigkeit getauchten Drähte im Sinne eines Stroms, dessen Richtung die umgekehrte von der des Hauptstroms war.

*) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 337.

Diesen Versuchen, so interessant sie an sich sind, hat Riefs eben so wenig wie seinen eigenen vorher erwähnten eine volle Beweiskraft zugestanden. Er erwartete und fand entscheidendere Aufschlüsse über die Richtung der betreffenden Inductionsströme in den Wärmewirkungen dieser Ströme, zu deren Messung er das bekannte, von ihm construirte Luftthermometer benutzte. Die Erwärmung des in der Kugel des Luftthermometers ausgespannten Platindrahts ist zwar unmittelbar, ganz unabhängig von der Richtung des durchgeleiteten Stroms; da sie aber für gleiche Electricitätsmengen im directen Verhältnisse zu deren Dichtigkeit steht, oder, was dasselbe ist, im umgekehrten Verhältnisse zur Zeit, in welcher die gleichen Electricitätsmengen durchströmen, so liefs sich erwarten, dafs äufsere, von der Richtung eines Stroms abhängige Einflüsse, in so fern sie die Dichtigkeit der bewegten Electricität verändern, zugleich eine veränderte Einwirkung auf das Thermometer zur Folge haben müssen und dadurch einen Rückschlufs auf die Stromesrichtung selbst erlauben.

Aus mehrjährigen, mit grofser Ausdauer und eben so grofsem Scharfsinne fortgesetzten Untersuchungen dieser Art erhielt Riefs *) die folgenden, auf unsere Frage sich beziehenden Resultate :

Befanden sich im Schliefsungsbogen der Batterie zwei ganz gleiche flache Drahtspiralen, die entweder von einander entfernt gehalten oder normal bis auf ¼ Linie Abstand einander gegenübergestellt werden konnten, so entstand im zweiten Falle eine geringere oder stärkere Erwärmung als im ersten Falle, je nachdem der Entladungsstrom, bevor er zum Luftthermometer gelangen konnte, in den beiden Spiralen gleichlaufend oder entgegenlaufend war. Es ist klar, dafs

*) Pogg. Ann. XLVII, 65; XLIX, 393; L, 1; LI, 177; LXXXI, 428; LXXXIII, 307.

die neben einander fliefsenden Theile des Stroms wechselseitig erregend auf die Masse ihrer Leiter eingewirkt haben mufsten. Die Quantität der sich entladenden Electricität konnte dadurch nicht geändert worden seyn. Die verminderte Wirkung auf das Thermometer, wenn beide Stromtheile gleiche Richtung hatten, mufste daher auf einer Verzögerung der Entladung beruhen; die verstärkte Wirkung bei entgegengesetzter Bewegungsrichtung auf einer Beschleunigung der Entladung.

Wurde die eine der beiden flachen Spiralen, gesondert von der Hauptleitung, d. h. als Nebendraht der andern gegenübergestellt, so äufserte sie keinen merklichen Einflufs auf die wärmende Kraft des Entladungsstroms, ob sie unmittelbar geschlossen oder ganz offen war. Vergröfserte man aber stufenweise den Leitungswiderstand des Nebendrahts durch Zufügung von Draht in seinen Schliefsungsbogen, so verminderte sich die Stärke des Hauptstroms um so auffallender, eine je gröfsere Anzahl Windungen des erregenden Drahts gleichlaufenden Windungen des erregten gegenüberstanden, erreichte bei einer gewissen Gröfse des Leitungswiderstandes einen kleinsten Werth und nahm dann wieder zu. — Der im Nebendrahte inducirte Strom wirkt also, sobald er in denjenigen Theilen seines Schliefsungsbogens, welche der Induction des Batteriestromes nicht unterworfen sind, mit Bewegungshindernissen zu kämpfen hat, folglich verzögert wird, auf den Hauptstrom zurück, und der Einflufs dieser tertiären Induction besteht in einer Verzögerung der Entladung, entspricht somit dem wechselseitigen Einflusse zweier Theile der Hauptleitung, in welchen die electrische Flüssigkeit sich nach gleicher Richtung bewegt.

Wenn das Luftthermometer zum Schliefsungsbogen des Nebendrahts gehört, und wenn zwei parallele Stücke dieses Drahts einander nahe gebracht werden, so nimmt die Wärme-

nahe bis zur Sättigung der Nadel gingen, nur dadurch, daſs er im Nebendraht eine kurze Unterbrechung lieſs, d. h. indem er die Circulation des einen, des schwächeren Inductionsstroms verhinderte. Die wichtigsten Einwürfe sind jedoch in den oben erwähnten Versuchen Verdet's enthalten, welche, wie Rieſs selbst bemerkt hat, mit dem von ihm aufgestellten Gesetze unverträglich sind. Eine Wiederholung dieser Versuche schien daher zunächst von Wichtigkeit zu seyn. Ich verfuhr dabei in folgender Weise:

Als Polarisationsvorrichtung dienten zwei schmale Platinstreifen, welche, um sie möglichst gleichartig zu machen, platinirt worden waren. Sie tauchten in sehr reine verdünnte Schwefelsäure. Mit den Enden eines sehr langen Multiplicators verbunden, zeigte sich keine Einwirkung auf die astatische Doppelnadel.

Der Inductionsapparat bestand aus zwei mit Seide übersponnenen Kupferdrähten A und B, von 0,4 Millimeter Dicke; der eine 4 Meter, der andere 6,5 Meter lang. Sie waren, beide in gleichem Sinne, schraubenförmig um trockene Glasröhren von solcher Auswahl gewickelt, daſs die eine bequem in die andere eingeschoben werden konnte. A bildete 138, B 160 Windungen. Der Abstand einer Windung von der andern betrug ungefähr 3 Millimeter.

Als Ladungsapparat benutzte ich anstatt der Leidener Flasche unmittelbar den positiven Conductor einer Scheibenmaschine, wodurch es möglich wurde, eine ganze Reihe von Entladungen bei wechselnder Schlagweite rasch hinter einander anwenden zu können. In passendem Abstande vom Conductor stand isolirt eine Metallkugel, an welcher das eine Ende des Drahtes A befestigt war. Das andere Ende desselben Drahtes stand in ununterbrochener Metallverbindung mit dem negativen Conductor, so daſs die zu der Kugel überschlagende positive Electricität, um mit dem negativen Fluidum zusammentreten zu können, ihren Weg durch den

Schraubendraht A nehmen mufste. Die Enden des Drahtes B bildeten mit den Platinstreifen des Polarisationsapparates einen entweder nur durch die flüssige Schicht zwischen den Streifen, oder zugleich auch noch durch eine dünne Luftschicht unterbrochenen Metallbogen. Die Verbindung der Platinstreifen mit der Schraube konnte rasch gelöst und dafür die mit dem Multiplicator hergestellt werden.

Die Resultate wurden im Allgemeinen so gefunden, wie Verdet angegeben hat. Bei ganz geschlossenem Bogen wurden die Platinstreifen nicht polarisirt und wirkten, wenn sie vorher der Prüfung auf die Gleichartigkeit genügt hatten, auch nachher nicht auf die Nadel des Galvanometers, mochte man nun geringe Schlagweiten oder stärkere, bis zu 30 und 35 Millimeter Abstand der Kugel vom Conductor, angewendet haben. Befand sich eine Unterbrechungsstelle in dem Nebendraht, so trat Polarisation ein, im Sinne eines Inductionsstroms gleichlaufend dem Entladungsstrome. Es gelang mir aber, diese Richtung der Polarisation willkürlich umzukehren, wenn die Einrichtung so getroffen wurde, dafs ein Theil der inducirten Electricität vor dem Eintritt in die Flüssigkeit zwischen den Puncten *r* und *s* Fig. 4 als Funke übergehen konnte. Uebrigens bedurfte es der Mitwirkung der Flüssigkeit gar nicht, um eine Ablenkung der Magnetnadel zu erzielen. Wenn die Enden *p p* des Nebendrahts, anstatt in die verdünnte Schwefelsäure zu tauchen, unmittelbar mit den Enden des Multiplicatordrahts verbunden waren, so fand gewöhnlich ein Ausschlag statt, so wie die Maschine in Bewegung gesetzt wurde. Die Richtung desselben war von der Stellung der Puncte *r* und *s* abhängig. Sprang für eine gegebene Schlagweite und eine gegebene Gröfse der Unterbrechung *n m* (Fig. 4), zwischen den Puncten *r* und *s* kein Funke über, so zeigte die Bewegung der Nadel auf einen Strom gleichlaufend dem Hauptstrome. Näherte man dann die Puncte

r und *s* einander, bis ein regelmäfsiger Funkenübergang eintrat, so wendete sich die Nadel nach der andern Seite. Fuhr man fort, die Puncte stufenweise einander näher zu bringen, so verminderte sich der Ausschlag und ging allmälig durch die Nulllage wieder in die frühere Richtung über.

Offenbar waren also zwei Ströme vorhanden, beide befähigt, kurze Lücken im Nebendrahte zu überspringen; aber doch hatte der gleichgerichtete ein Uebergewicht der Stärke, daher derselbe die Lücke am leichtesten durchsetzte und am kräftigsten auf die Nadel wirken konnte, wenn nicht ein Theil davon durch den Seitenübergang abgeleitet wurde. Man wird jetzt leicht verstehen, warum durch Vergröfserung der Unterbrechungsstelle im Nebendrahte eine Zeit lang auch die Wirkung auf die Nadel vergröfsert wurde, obschon die absolute Menge übergehender Electricität nothwendig abgenommen haben mufste.

Die Polarisationseffecte, hervorgebracht durch den tertiären Draht, habe ich ebenfalls so wie Verdet gefunden. Nur bei unterbrochenem tertiären Drahte polarisirten sich die Platinstreifen und zwar dann bei den verschiedensten Schlagweiten im Sinne eines Stroms entgegenlaufend dem Hauptstrome. Durch wechselseitiges Annähern der Drähte vor dem Eintritte in die Flüssigkeit (ähnlich wie *r s* [Fig. 4] im secundären Draht), konnte ich keine Umkehrung der Polarisirung erzielen, nur nahm die Stärke derselben ab.

Dieselbe Richtung des wirksamen Theils des tertiären Stroms ergab sich aus der unmittelbaren Ablenkung der Magnetnadel, wenn der Multiplicatordraht einen Theil des tertiären Schliefsungsbogens ausmachte, und die Schlagweiten grofs waren. Bei mittleren Schlagweiten (5 bis 12 Millim.) wurde für eine gewisse Dicke der Luftschicht an der Unterbrechungsstelle gar kein Ausschlag erhalten. Vergröfserte man dann die Lücke, doch ohne den Funkenübergang zu unterbrechen,

so ging die Nadel im negativen Sinne, d. h. abgelenkt durch einen Strom, entgegenlaufend dem Hauptstrome. Rückte man die Uebergangspuncte näher aneinander, so bewegte sich die Nadel im positiven Sinne. Bei Schlagweiten unter 5 Millim. waren die Ausschläge stets positiv. Die beiden folgenden Versuchsreihen mögen zur näheren Erläuterung dienen. Bei der einen waren die Uebergangspuncte an der Unterbrechungsstelle (zwei kleine Platinkugeln) einander so nahe wie möglich gerückt, ohne einander zu berühren; bei der andern betrug dieser Abstand nahe ein Millimeter.

Schlagweite	Ausschlag	Schlagweite	Ausschlag
2 Millim.	+ 20°	30 Millim.	— 22°
2,5	+ 35	20	— 32
5	+ 10	10	— 32
		5	— 6.

Der Polarisationsversuch gab unter diesen verschiedenen Umständen stets einerlei Stromesrichtung, nämlich diejenige entgegengesetzt dem Hauptstrome.

Aus diesen verschiedenen Thatsachen geht, wie mir scheint, überzeugend hervor, dafs an der Unterbrechungsstelle des tertiären Drahts durch Vermittlung des Funkens zwei entgegengesetzte Ströme übergeführt wurden, unter welchen der negative sowohl an Quantität wie an Stärke vorherrschte. Bei den gröfseren Schlagweiten trat dieses Uebergewicht am deutlichsten hervor; bei den geringeren liefs es sich aber nur durch die Richtung der Polarisation erkennen. Bewegten sich im letzteren Falle die inducirten Ströme unmittelbar durch den Multiplicatordraht, so sprang ein grofser Theil der Electricität zwischen den Windungen über, und dieser Verlust mufste vorzugsweise den stärkeren Strom treffen.

Die Beschaffenheit der Schliefsungsbögen bei den vorher beschriebenen Versuchen unterscheidet sich in einem sehr

wesentlichen Puncte von derjenigen der secundären und tertiären Drahtleitungen, in welche Riefs sein Luftthermometer eingeschaltet hatte. In den ersteren war nämlich der Leitungswiderstand unverhältnifsmäfsig gröfser, als in den letzteren, wozu eines Theils die Unterbrechungsstelle, andern Theils die flüssige Schicht oder der sehr lange Multiplicatordraht beitrugen. Obschon nun hierdurch der eigentliche Vorgang der Induction keine Aenderung erfahren konnte, so war es doch etwas anderes mit der relativen Stärke der inducirten Stromwellen. Um die Frage auch von dieser Seite beleuchten und die Wirkungen im vollkommen geschlossenen Nebendrahte mit denen im unvollkommenen vergleichen zu können, wurde das lange Multiplicatorgewinde mit einem andern von nur 30 Windungen eines dicken Drahtes vertauscht. Hierdurch war es möglich, Verhältnisse herbeizuführen, welche mit denen der Erwärmungsversuche von Riefs mehr in Uebereinstimmung kamen.

Bei dieser veränderten Anordnung des Apparats ist es mir gelungen, entgegengesetzt gerichtete Inductionsströme nicht nur im secundären und tertiären Drähte, sondern in der Hauptleitung selbst mit Hülfe der Magnetnadel nachzuweisen.

Induction des Entladungsstroms auf die Masse seines eignen Leiters.

Die Einrichtung des von mir zu diesen Versuchen gebrauchten Apparates erkennt man leicht aus der Zeichnung Fig. 5. Der schraubenförmig gebogene Kupferdraht *p q* von 4 Meter Länge, 0,4 Millimeter Dicke und 138 Windungen, ist mit der isolirten Kugel *b* verbunden, auf welche die Funken von dem positiven Conductor *a* der Maschine überschlagen. Der negative Conductor steht in gut leitendem Zusammenhange mit dem andern Ende *p* desselben Drahtes.

Ein zweiter Draht *c g d*, der ebenfalls zu der Kugel *b* führt, schliefst sich bei *d* dem zum negativen Conductor führenden Ableitungsdrahte an, dergestalt, dafs der von *b* ausgehende Entladungsstrom sich bei *c* in zwei Theile spalten mufs, die dann von *d* aus ihren Weg zum negativen Conductor wieder gemeinschaftlich fortsetzen. Im Drahte *c g d* war bei *g* das Galvanometer eingeschaltet; bei *n* befand sich eine Unterbrechungsstelle. Aufserdem waren unmittelbar vor den Schraubenklemmen des Multiplicatorgewindes zwei Seitenleitungen angebracht, welche mit kleinen Kugeln von Platin endigten. Wurden diese in Berührung gebracht oder wenigstens bis zum Ueberschlagen eines Funkens einander genähert, so war dadurch einem Theile des Stroms der Weg durch den Multiplicator abgeschnitten.

Der Multiplicator besteht aus zwei Kupferdrähten von 1 Millimeter Dicke, jeder 30 Windungen bildend. Sie waren bei den Versuchen neben einander verbunden, so dafs sie die Wirkung eines Drahtes von doppelter Querschnittfläche hatten.

Bei dieser so geringen Anzahl Windungen liefs sich keine bedeutende directe Einwirkung der durch den Multiplicator strömenden Reibungselectricität auf die Nadel erwarten; denn das beschriebene leitende System als Weg der sich entladenden Electricität betrachtet, läfst sich wohl nicht unpassend einem geschlossenen Stromleiter von sehr grofsem Leitungswiderstande vergleichen, von welchem also das Multiplicatorgewinde nur einen geringen Bruchtheil ausmacht. Wirklich stieg der erste Ausschlag der sehr empfindlichen astatischen Doppelnadel nicht über 5°, wenn die Verzweigung mit dem Schraubendrahte gelöst war und die Kugel *b* den Conductor berührte. Da in diesem Falle die erregte Electricität ohne merkliche Spannung und vollständig durch das

Multiplicatorgewinde lief; so konnte man 5° als das Maximum der directen Einwirkung betrachten.

So wie die Zweigverbindung *c q p d* wieder hergestellt wurde, betrug der erste Ausschlag der Nadel nur 4°. Es war also ungefähr $\frac{1}{5}$ der circulirenden Electricität durch den Schraubendraht, $\frac{4}{5}$ durch den Multiplicatordraht gegangen. Induction konnte in diesem Falle, wenigstens bei gleichförmiger Drehung der Scheibe, nicht stattfinden, weil die Electricität durch nichts gehindert war, sich eben so regelmäfsig, wie sie erzeugt wurde, auch wieder zu verlaufen. Diefs änderte sich aber, sobald die Kugel *b* von dem Conductor abgerückt wurde. Jeder überschlagende Funke entsprach jetzt einer Stromwelle, welche von der Kugel aus in die Drahtverbindung eindrang, anschwoll, ein Maximum der Stärke erreichte und dann wieder abnahm und verschwand.

Betrug nun der Abstand der Kugel *b* vom Conductor z. B. 7 Millimeter und war den Entladungen kein anderer Abflufs als durch den Multiplicatordraht geboten, so zeigte die Nadel einen Ausschlag von 5°. Wurde hierauf die Abzweigung zu dem Schraubendraht *p q* gebildet, so dafs ein Theil des Stroms seinen Weg durch diesen Draht nehmen mufste, so ging die Nadel auf 11°, und erhob sich bis zu 15°, wenn aufserdem die Enden *r* und *s* (Fig. 5) der von den Schraubenklemmen des Multiplicators hervortretenden Platindrähte einander fast bis zur Berührung genähert wurden. Dabei zeigte sich an der Uebergangsstelle *r s* ein Funkenstrom. Offenbar hatte also ein Theil der früher durch den Multiplicatordraht gegangenen Electricität jetzt diesen Weg genommen und wurde dadurch der Einwirkung auf die Nadel entzogen. Brachte man die Puncte *r* und *s* zur wirklichen Berührung, so verschwand, wie leicht vorauszusehen, die Wirkung auf die Nadel fast gänzlich.

Die Platindrähte *r* und *s* wurden entfernt, die an der Unterbrechungsstelle *n* befindlichen kleinen Kugeln, welche bisher in Berührung standen, um die Dicke eines Papierblattes auseinander gerückt. Auf die Wirkung des directen Stroms hatte diefs keinen merklichen Einflufs; war aber die Drahtschraube eingeschaltet, so bewegte sich jetzt die Nadel nach der andern Seite ihres Theilkreises. Ausschlag — 6°.

Das beschriebene eigenthümliche Verhalten entspricht ganz der Vorstellung, dafs eine jede Stromwelle die Fähigkeit besitzt, in der Masse ihres eignen Leiters, nach einander zwei Ströme zu erregen, welche hinsichtlich der Menge bewegter Electricität zwar gleich, der Richtung nach aber entgegengesetzt sind. Der erste dieser Inductionsströme, weil er dem Hauptstrom entgegenfliefst, verzögert das Anschwellen des letzteren und ist dadurch selbst von längerer Dauer, folglich geringerer Stärke als der zweite Inductionsstrom, der mit dem Hauptstrome in gleicher Richtung fliefsend, dessen Bewegung und somit sich selbst nothwendig beschleunigen mufs.

Der inducirende oder Hauptstrom, da er mit einem grofsen Leitungswiderstande zu kämpfen hat, kann, wie bemerkt, nur einen geringen Eindruck auf die Nadel hervorbringen. Die inducirten Ströme dagegen, welche einen geschlossenen Metallkreis *c q p d g c* (Fig. 5) vorfinden, fliefsen, so lange die erregende Kraft anhält, gleichsam aus einer weit ergiebigeren Quelle und vermögen defshalb auch eine stärkere magnetische Kraft zu äufsern. Ihre Wirkung auf die Galvanometernadel ist dessen ungeachtet Null, wenn beide unmittelbar nach einander durch das Multiplicatorgewinde laufen.

Befindet sich zwischen den kleinen Kugeln bei *n* eine Luftschicht von passend gewählter Dicke, so ist, wie wir schon früher sahen, der zweite oder gleichgerichtete Inductionsstrom vermöge seiner gröfseren electrischen Dichtigkeit am meisten befähigt, um dieses Hindernifs durch Funken-

übergang zu überwältigen. Der entgegengesetzt gerichtete Inductionsstrom kann daher nicht mehr zur vollen Entwicklung kommen, und der gleichgerichtete circulirt vorherrschend im Multiplicatorgewinde.

Die im Schraubendrahte *q p* inducirte gleichgerichtete Stromwelle bewegt sich von *q* nach *p*, also durch den Multiplicatordraht in der Richtung von *d* und *c*; d. h. gerade entgegengesetzt dem Theile des Hauptstroms, welcher den Zweigdraht *c g d* zu seinem Abflufs gewählt hatte. So kommt es, dafs unter der gedachten Voraussetzung, nämlich einer kurzen Unterbrechung der Leitung bei *n* (Fig. 5) die Nadel nach der negativen Seite getrieben wird.

Auf die Gröfse des Ausschlags ist die Dicke der Luftschicht zwischen den kleinen Kugeln bei *n* begreiflich nicht ohne Einflufs. Stehen beide Uebergangspuncte einander sehr nahe, so kann bei hinlänglicher Stärke des Hauptstroms ein Theil des entgegengesetzten Inductionsstroms mit übergerissen werden. Bei zunehmendem Abstande bleibt auch von dem gleichgerichteten Inductionsstrome mehr und mehr zurück; dergestalt, dafs für eine angenommene, natürlich immer sehr geringe Entfernung der Uebergangspuncte bei *n*, die Ablenkung der Nadel nur bei einer gewissen Schlagweite, oder einem gewissen Abstande der Kugel *b* vom Conductor ein Maximum erreicht. Die folgenden Angaben beziehen sich auf eine Lücke von 0,5 Millimeter Länge im Leitungsdrahte.

Die Zahlen der ersten Spalte geben in Millimetern die Abstände der Kugel *b* vom Conductor. Die Zahlen der zweiten Spalte zeigen die Einwirkung auf die Nadel, wenn der Entladungsstrom genöthigt war, seinen Abflufs ungetheilt durch den Draht *c g d* zu nehmen. Aus der dritten Spalte ersieht man den Einflufs der durch den Schraubendraht bewirkten, gleichgerichteten Induction.

Abstand der Kugel	Directer Strom	Induction
7mm	+ 5°,5	— 0°,3
10	+ 4°	— 2°,5
20	+ 3°	— 6°
25	+ 2°,5	— 12°
28	+ 2°	— 28°
30	+ 2°	— 26°
35	+ 1°,5	— 11°.

Wenn die kleinen Kugeln bei *n* sich berühren, so ist den beiden Inductionsströmen eine metallisch geschlossene Leitung geboten. Beide können sich jetzt in gleicher Vollständigkeit entwickeln. Bei hinlänglicher Stärke der Erregung werden sie dessen ungeachtet nicht gleich vollständig im Multiplicatorgewinde circuliren.

Der zweite Inductionsstrom überspringt vermöge seiner gröſseren Dichtigkeit theilweise den Zwischenraum *r s* und vermeidet dadurch den Multiplicatordraht. Dieser Draht selbst bietet keine vollkommen gute Isolation. Er ist zwar sehr sorgfältig mit Seide umsponnen, aber die Windungen umgeben einen Rahmen von Metall, liegen dicht neben einander und endigen in Schraubenklemmen, die nur durch Hülsen von Elfenbein getrennt sind. Es war unter diesen Umständen zu erwarten, so wie es auch der Augenschein lehrte, daſs die gespannte Electricität, anstatt durch alle Windungen zu laufen, wenigstens zum Theile die kürzeren Seitenübergänge wählen werde; und natürlich muſste auf diesem Wege das dichtere Fluidum vorzugsweise der Einwirkung auf die Nadel entzogen werden. So bekam der erste Inductionsstrom bezüglich seiner magnetischen Aeuſserungen das Uebergewicht.

Dieser Strom flieſst in dem Schraubendrahte von *p* nach *q*; von *c* aus aber geht er in gleicher Richtung mit dem den Draht *c g d* durchdringenden Theile des Hauptstroms und verstärkt folglich dessen Wirkung auf die Nadel. Um seinen

Einfluſs bei verschiedener Stärke der Entladung zu zeigen, habe ich einige Versuche in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die zweite Spalte (α) giebt die Wirkung des Hauptstroms bei Ausschluſs des Schraubendrahts *p q*. Die dritte Spalte (β) läſst die durch die Induction im Schraubendrahte bewirkte Veränderung übersehen. Waren die Enden der Platindrähte *r* und *s* einander so nahe gerückt, daſs bei jeder Entladung ein Funke überschlug, so traten die durch die Zahlen der vierten Spalte (γ) bezeichneten Wirkungen ein. Alle Angaben von Ablenkungen beziehen sich auf den ersten Ausschlag der Nadel. Dabei bewegte sich die Nadel stets nach der positiven Seite, d. h. im Sinne der durch den Hauptstrom herbeigeführten Ablenkungen.

Schlagweite	α	β	γ
0mm	5°	4°	—
1	5,5	—	—
2	9	5	—
2,5	16	—	—
3	9,5	8	—
3,5	—	14	—
4	—	25	—
5	5,5	17	—
10	4	8,5	9
20	3	5,5	10
25	2,5	5	12
30	2	4	29
35	1,5	2	13.

Eine Induction ähnlicher Art, wie im Schraubendrahte, muſste natürlicherweise auch im Multiplicatorgewinde stattfinden, allein da letzteres, wie erwähnt, nur 30 Windungen hatte, so erhielt die Wirkung des ersteren das Uebergewicht. Uebrigens erkennt man den Einfluſs der im Multiplicator eintretenden

Induction leicht aus den in der zweiten Spalte enthaltenen Zahlen, welche sich auf Wirkungen beziehen, wobei der Schraubendraht ausgeschlossen war. Es ist klar, dafs die stärkste directe Wirkung des Reibungs-electrischen Stroms auf die Nadel dann entstehen mufste, wenn die Kugel *b* den Conductor berührte. Wenn sich nun gleichwohl bei zunehmender Schlagweite der Ausschlag der Nadel eine Zeit lang vermehrte, so mufste zu der directen Wirkung des Entladungsstroms eine neue Kraft hinzugekommen seyn, und diese findet sich in dem gleichgerichteten Inductionsstrome, der in Folge seiner gröfseren Dichtigkeit theilweise zwischen den Windungen übersprang und sich dadurch einen geschlossenen Kreis bildete, während der entgegengesetzt gerichtete Inductionsstrom, wegen des aufserordentlich grofsen Widerstandes in der Hauptleitung, gar nicht zur Entwicklung kam.

Durch genügende Annäherung der Uebergangspuncte *r* und *s*, und Ueberspringen des Funkens an dieser Stelle, konnte die Circulation des gleichgerichteten Inductionsstroms im Multiplicatorgewinde in einigen Fällen befördert werden. Bei 10 Millimeter Schlagweite stieg dadurch der Ausschlag von 4 auf 6°; bei 20 Millimeter Schlagweite von 2,5 auf 4°.

Induction des Entladungsstroms der Reibungselectricität im Nebendrahte.

Um die Natur der beiden in einer *gut leitenden* Nebenschliefsung erzeugten Inductionswellen näher kennen zu lernen, wurde die Drahtschraube der vorhergehenden Versuche in ein Glasrohr geschoben und um dieses ein Draht von ganz gleicher Beschaffenheit in 180 Windungen gewickelt. Beide Drähte waren durch Seide und Glas genügend gut von einander isolirt.

Die Drahtschraube *p q* (Fig. 6) vermittelte wie früher die Verbindung der Kugel *b* mit dem negativen Conductor.

Zwischen den Enden des äufseren Gewindes *c d* war die Unterbrechungsstelle *n* und der Multiplicatordraht *g* eingeschaltet. Als nun der Nebendraht oder secundäre Draht *c d g c* einen ganz metallisch geschlossenen Kreis bildete, die Uebergangspuncte *r* und *s* durch eine Luftschicht, etwa von der Dicke eines Menschenhaares getrennt waren, ergaben sich die folgenden Resultate :

Schlagweite	Ausschlag der Nadel
1,5^{mm}	0°
3	0
7	1
9	7
10	12
12	16
15	8
20	4
25	5
30	8.

Nur bei den beiden letzten Versuchen zeigten sich Funken an der Uebergangsstelle *r s*. — Alle Ablenkungen gingen im Sinne eines inducirten Stroms, der in der äufseren Drahtschraube von *d* nach *c*, also dem Hauptstrome entgegenlief. Bei den geringsten Schlagweiten, bei welchen die Wirkung auf die Nadel ausblieb, hatte der gleichgerichtete inducirte Strom offenbar noch nicht Kraft genug, um den Seitenübergang zwischen den Windungen zu erzwingen. Er mufste daher gleich dem ersten Inductionsstrome durch die ganze Länge des Multiplicatordrahtes laufen.

Die Platindrähte *r* und *s* wurden jetzt entfernt, die Kugeln an der Unterbrechungsstelle *n* auf Postpapierdicke getrennt.

Schlagweite	Ausschlag der Nadel
2,5^{mm}	0°
3	— 6
5	— 6
7	— 2,5
10	+ 2.

Beim ersten Versuche war kein Funken zwischen den Kugeln *n* übergesprungen. Beim letzten Versuche dieser Reihe hatten wahrscheinlich beide Inductionsströme die dünne Luftschicht durchbrochen. Denn als hierauf der Zwischenraum an der Unterbrechungsstelle bis zu 0,5 Millimeter vergröfsert wurde, erhielt man:

Schlagweite	Ausschlag der Nadel
3mm	0°
5	— 0,5
10	— 5
12	— 13
20	— 8.

Ich betrachte hiernach als ausgemacht, dafs im Nebendrahte zwei Ströme inducirt worden waren, so wie auch, dafs der zweite gleichgerichtete bei kürzerer Bewegungszeit die gröfsere electrische Dichtigkeit besafs, mochte nun ein sehr grofser oder auch nur ein ganz geringer Leitungswiderstand des Schliefsungsbogens zu überwinden seyn.

Tertiäre Induction. — Auch die inducirende Wirkung der secundären Ströme in einem tertiären Drahtgewinde läfst sich mit Hülfe des kurzen Multiplicatorgewindes nachweisen. Ich verschaffte mir zu diesem Zwecke ein zweites Paar Schraubendrähte von gleicher Einrichtung, wie das zu den vorhergehenden Versuchen angewendete. Während die Entladungen der Maschine durch die innere Schraube des ersten Paares geleitet wurden, wurde das äufsere Gewinde des ersten Paares mit dem äufseren des zweiten Paares, das innere Gewinde des zweiten Paares mit dem Multiplicator verbunden.

Wenn die tertiäre Drahtleitung einen metallisch geschlossenen Ring bildete, so zeigte sich erst bei 12 Millim. Schlagweite eine Wirkung auf die Nadel, welche bei 20 Millim. Schlagweite bis zu 3°,5 Ablenkung zunahm und dann allmälig

sich wieder verminderte. Die Richtung des Ausschlags entsprach einem Strome gleichlaufend dem Hauptstrome.

Ein Strom von derselben Richtung zeigte sich schon bei geringeren Schlagweiten, wenn in dem secundären Drahte eine kurze Unterbrechung angebracht wurde, durch welche der Funke übergehen konnte, der tertiäre Draht aber geschlossen blieb.

War auch der tertiäre Draht durch eine dünne Luftschicht unterbrochen, so stiegen die Ausschläge der Nadel niemals bis auf 2°. Doch gingen sie stets und ganz unzweideutig im Sinne eines Stromes, welcher dem Hauptstrome entgegenlief, so oft der secundäre Draht eine Unterbrechung hatte. War dagegen dieser Draht gut geschlossen und nur der tertiäre unterbrochen, so bemerkte man die zuletzt bezeichnete Bewegungsrichtung der Nadel nur bei den geringen inducirenden Kräften, bei Schlagweiten über 20 Millimeter ging dieselbe eben so entschieden in die entgegengesetzte über, so dafs man durch periodische Verrückung der Kugel b bei fortdauerndem Betrieb der Maschine die Ablenkung der Nadel beträchtlich vergröfsern konnte.

Diese Versuche deuten darauf hin, dafs sich im tertiären Strome zwei Wellen von gleicher Richtung mit dem Hauptstrome vorfinden, von welchen aber die eine eine gröfsere Dichtigkeit besitzt, als die andere. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, die eine dieser Wellen den tertiären Strom beginnt, die andere denselben schliefst, so müssen zwei Wellen von entgegengesetzter Richtung, welche unter günstigen Umständen vielleicht zu einer einzigen von gröfserer Intensität verschmelzen, in der Mitte liegen. Es könnte seyn, dafs diese mittelste Welle, da sie aus zweien zusammengesetzt ist, selbst ohne die gröfste Dichtigkeit zu besitzen, gleichwohl die gröfsere Electricitätsmenge zum Kreislaufe bringt, insofern

sie überhaupt nur befähigt ist, die Luftschicht an der Unterbrechungsstelle zu durchdringen.

Bei den Erwärmungsversuchen unter mittelbarer und unmittelbarer Einwirkung des tertiären Stroms, welche Riefs mitgetheilt hat *), waren meistens Drähte von mäfsigem Leitungswiderstande zu einem geschlossenen Metallkreise verbunden. Die Erregung geschah stets durch Entladung einer Batterie, also durch grofse Electricitätsmengen bei verhältnifsmäfsig geringem Widerstande der tertiären Drahtleitung. Da nun die Erwärmung eines Drahts nicht nur von der Menge, sondern auch von der Dichtigkeit der durchströmenden Electricität abhängig ist, so erklärt es sich leicht, dafs bei diesen Versuchen die Wirksamkeit der gleichgerichteten Stromwellen am meisten hervortreten mufste.

Ueber die Natur des Fettes der Canthariden;

von Dr. *Göfsmann*,

Assistent am Laboratorium zu Göttingen **).

Die Canthariden enthalten, wie schon die ersten Untersuchungen über ihre Bestandtheile zeigten, eine bedeutende Menge Fett. Herr Trommsdorff in Erfurt hat die Güte gehabt, mir mehrere Pfunde Fett zu überlassen, welches er bei der Darstellung des Cantharidins als Nebenproduct erhalten hatte. Ich habe diese gute Gelegenheit zu einer näheren Untersuchung dieses Fettes benutzt.

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 335.

**) Aus dessen Dissertation : Ueber die Bestandtheile der Canthariden. — Göttingen 1853.

Diese Fettmasse war als Rückstand von dem Aetherauszuge der Canthariden erhalten; sie war keiner höheren Temperatur als 35° ausgesetzt und war sorgfältig aufbewahrt worden. Sie wurde nach und nach bei verschiedenen Darstellungen gesammelt, so dafs sich über ihr Alter nichts Sicheres angeben läfst. Sie war von butterartiger Consistenz, etwas körnig, stark grün gefärbt, und hatte den specifischen Geruch der Canthariden sehr stark. Sie reagirte sauer. Da diese Reaction von beigemengten fremdartigen Stoffen herrühren konnte, so wurde sie mehrmals anhaltend mit destillirtem Wasser bei 60 bis 70° digerirt. Das Waschwasser hatte eine stark gelbe Farbe, schmeckte intensiv bitter von beigemengten extractartigen Bestandtheilen und reagirte sauer. Mit Baryt neutralisirt färbte sich dasselbe dunkeler und blieb klar. Beim vorsichtigen Abdampfen schied sich ein schmutziger, farbiger Niederschlag ab, der beim Erhitzen einen Geruch nach thierischen Stoffen entwickelte, nebst dem die Augen so stark reizenden Geruch von Spuren beigemengten Cantharidins. Im Rückstand blieb kohlensaurer Baryt. Die überstehende und abfiltrirte Flüssigkeit lieferte bei fortgesetztem Verdunsten eine zähe extractartige Masse, aus der sich Spuren eines krystallisirten Barytsalzes abschieden; — zu wenig jedoch um es untersuchen zu können. — Da die ausgewaschene Fettmasse immer noch, wenn auch sehr schwach, sauer reagirte, so war zu vermuthen, dafs das Fett eine partielle Zersetzung bei der Aufbewahrung erlitten habe, ein Vorgang, der von Andern mehrfach beobachtet ist, so z. B. neuerdings von Heintz bei der Aufbewahrung des Menschenfettes. War diese Voraussetzung richtig, so mufste sich im Waschwasser des Fettes Glycerin befinden. Ich erhitzte defshalb die extractartige, rückständige Masse mit saurem schwefelsaurem Kali, um das Auftreten des so characteristischen Acrols hervorzurufen. Ich erhielt bei dieser Operation

neben dem ziemlich starken Geruch nach thierischen Zersetzungsproducten eine schwache, wenn auch nicht zu verkennende Reaction von Acrol.

Jedenfalls war die Reaction so schwach, dafs ich nicht wohl die bleibende saure Reaction des Fettes, also das Auftreten von freien Fettsäuren, auf eine allmälig erfolgte Zersetzung der gepaarten Fettsäuren schreiben kann. Vielmehr glaube ich mit mehr Wahrscheinlichkeit die Vermuthung aussprechen zu müssen, dafs die Fettmasse dieser Käfer aus saurem fettsaurem Lipyloxyd besteht. Für diese Ansicht sprechen einestheils die beobachtete saure Reaction des Fettes frischer Canthariden von Beaupoil, und anderntheils folgende Thatsachen : die ausgewaschene Fettmasse reagirte, wie bereits erwähnt, sauer; löste sich in drei bis vier Theilen kaltem Aether, in fünf bis sechs Theilen kochendem 85 pC. Alkohol, mit Hinterlassung einer Spur eines gelblichen wachsartigen Fettes, und ebenso vollständig in einer etwas gröfsern Menge desselben Alkohols in der Kälte; verseifte sich schon in der Kälte mit Aetzkali, und in der Wärme mit kohlensaurer Natronlösung.

Der Schmelzpunct des gereinigten Fettes lag bei 34° C., der Erstarrungspunct bei 32° C. Alle Schmelzpunctbestimmungen im Laufe meiner Arbeit nahm ich nach folgendem Verfahren vor. Anfangs bediente ich mich des von Pohl empfohlenen Verfahrens, konnte jedoch nur nach öfterer Wiederholung desselben ein constantes Resultat erzielen. Dieses Verfahren beruht bekanntlich auf der Schmelzung im Luftbade und hat das Gute für sich, dafs man den Schmelzvorgang wohl genau beobachten kann, es erfordert aber einestheils eine sehr vorsichtige Regulirung der Flamme, um die Temperatur in sehr langsamer Progression zu steigern und so den Grad der Schmelzung genau ablesen zu können, und anderntheils eine gleichmäfsige Strahlung unter die Mitte der untern

Fläche des Glases. Strahlt die Flamme zum Erhitzen nur etwas einseitig, so beobachtet man die Schmelzung des **Fettes** an einer Seite der Thermometerkugel, während es an der entgegengesetzten Fläche noch erstarrt ist. Alle diese Mifsstände werden jedoch aufgehoben, wenn man die Luftbadschmelzung Pohl's mit dem Wasserbade combinirt; man braucht nur den Pohl'schen Apparat demnach in ein Wasserbad zu bringen. Da hier die zu beobachtende Fettmasse aufserhalb des Wassers seyn kann, so kann man sehr genau beobachten; die Temperatur steigert sich so allmälig, dafs man mit Bequemlichkeit genau ablesen kann und alle nachtheiligen Einflüsse einer seitlichen Strahlung beseitigt sind.

Der Gang in der Untersuchung zerfällt nach den gestellten Fragen in zwei Abtheilungen, und zwar A. in die Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren, und B. in die Untersuchung der mit Wasser sich nicht verflüchtigenden Fettsäuren.

A. *Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren.*

Ich verseifte eine Portion Fett mit verdünnter Natronlauge (1 Theil Natron auf 8 Theile Wasser) in gelinder Wärme, setzte einen Ueberschufs von Alkali hinzu und schied hierdurch die Seife fast vollständig beim Erkalten aus. Ich trennte hierauf die Seife von der Unterlauge. Diese war klar und von bräunlicher Farbe. Der grüne Farbstoff, der von Chlorophyll herzukommen schien, war durch den Ueberschufs von Alkali in eine braune, lösliche Modification übergeführt, die Seife daher nur noch schwach grünlich gefärbt. Sie wurde durch starkes Pressen, mehrmaliges Auflösen in warmem Wasser und Aussalzen mit Chlornatrium vom anhängenden Alkali und Glycerin befreit. Die Unterlauge, die die löslichen Salze der flüchtigen Säuren enthalten konnte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und der Destillation

unterworfen. Es ging ein eigenthümlich riechendes Destillat über. Die Destillation wurde längere Zeit fortgesetzt. Der Geruch des Destillats erinnerte an den eigenthümlichen krautartigen Geruch, den vegetabilische Substanzen im Allgemeinen beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure liefern. Auf dem Destillat schwammen ölartige Tropfen, und dasselbe reagirte schwach sauer.

Ich schüttelte dasselbe mit Aether, um die etwa vorhandenen geringen Mengen freier Säure auszuziehen. Die Aetherlösung wurde mit Barytwasser geschüttelt. Sie trübte sich hierdurch etwas, wurde vorsichtig im Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit heifsem Alkohol mehrmals behandelt. Es hatte sich nichts gelöst, und der Rückstand bestand nur aus kohlensaurem Baryt. Das Verhalten des Destillationsproductes findet wohl einfach darin seine Erklärung, dafs bei dem Ausscheiden der Seifen durch Alkalien stets eine kleine Menge fettsaurer, besonders elaïnsaurer Alkalien in der Unterlauge gelöst bleiben. Wird diese mit stärkern Säuren (zerlegt) übersättigt, so werden die geringen Mengen von Fettsäuren frei und diese erleiden bei dem Erhitzen einer mehr oder weniger concentrirten Flüssigkeit, deren Siedepunct oft hierdurch erhöht ist, eine Zersetzung. So ist es ja von der Elaïnsäure eine längst bekannte Thatsache, dafs dieselbe bei erhöhter Temperatur theilweise in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe zerfällt. Es möchte defshalb wohl hier die Erklärungsweise nicht gezwungen erscheinen, wenn ich die ölartigen Producte des Destillats, so wie die Bildung eines Barytniederschlags auf Kosten der zersetzten Elaïnsäure schreibe.

Die Seife wurde nun ebenfalls zersetzt, und zwar mit Weinsäure. Ich wählte Weinsäure, um keiner Täuschung bei einer etwaigen sauren Reaction des Destillats ausgesetzt zu seyn. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wusch ich mehrmals

mit heißem Wasser aus. Die Waschwasser mischte ich mit der, überschüssige Weinsäure haltenden Lauge, und unterwarf das Gemisch der Destillation. Diese wurde längere Zeit fortgesetzt, mußte jedoch später wegen des gefahrvollen Stoßens des Retorteninhalts unterbrochen werden. Das Destillat lieferte bei näherer Untersuchung fast eben so negative Resultate, als das Destillationsproduct der Unterlauge ergeben hatte. Denn die Spur eines in Alkohol löslichen Barytsalzes war so unbedeutend, daß jedenfalls sehr bedeutende Quantitäten von Fett nothwendig wären, um einen sichern Schluß auf die Natur dieses Salzes machen zu können. Es muß daher für jetzt unentschieden bleiben, ob es eine schon bekannte flüchtige Säure ist, oder ob es vielleicht das Riechende des Cantharidenfettes ist. Für letztere Ansicht könnte vielleicht der eigenthümliche Geruch des Destillats nach Canthariden sprechen.

B. *Untersuchung der mit Wasser nicht flüchtigen Fettsäuren.*

Die Vorprüfungen hatten mir mehrfache Fingerzeige gegeben, auf die ich bei der Nachweisung und Trennung der Säuren zu stützen mich berechtigt glaubte. Die leichte Löslichkeit der Fettmasse in 85 pC. siedendem Alkohol schien die Abwesenheit der Stearinsäure, wenigstens größerer Mengen, zu beweisen. Die kleine Portion der gelben fettartigen Masse, welche sich nicht in 5 bis 6 Theilen 85 pC. Alkohol löste, war zu wenig, um überhaupt eine Untersuchung zu gestatten; ihre chemische Constitution muß deßhalb unentschieden bleiben. Das Nichtaustrocknen, sowie der niedere Schmelzpunct schien für die Anwesenheit von größern Mengen Elaïnsäure zu sprechen. — Ich löste deßhalb die Fettsäuren in fünf bis sechs Theilen siedendem Alkohol, nachdem ich dieselben vorher durch Auspressen soviel als möglich von leicht flüssigen Fettsäuren zu befreien mich bemüht hatte. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur so lange der

Ruhe überlassen, bis sich die auskrystallisirte Fettsäure nicht mehr zu vermehren schien. Ich sammelte die Krystalle, prefste sie aus und erhielt so nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren eine Säure, deren Schmelzpunct genau bei 60° C. lag. Da stets ein Rückstand in Lösung blieb, so hatte ich eine ziemlich geringe Ausbeute erhalten, die, wie der Schmelzpunct vermuthen liefs, aus reiner Margarinsäure bestand. Um ihre chemische Constitution zu beweisen, sammelte ich die farblosen Krystalle der letzten Krystallisation, prefste sie aus und trocknete sie im Luftbade bei 80° C. so lange, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte.

0,299 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,8285 C̈ und 0,3325 Ḣ.

	Gefunden	Varrentrapp's Analysen			Berechnet
C	75,55	75,35	75,87	75,66	75,602
H	12,35	12,33	12,22	12,69	12,560
O	12,10	12,32	11,91	11,65	11,838
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000.

Die verschiedenen alkoholischen Lösungen, welche mehr oder weniger Fettsäuren noch enthielten, stellte ich bis zu einer am Schlufs aufgeführten Operation zurück, weil es nicht darauf ankam, hierin eine oder die andere Säure noch abzuscheiden, sondern weil ich bei dieser Gelegenheit versuchen wollte, alle Bestandtheile darin festzustellen.

Ich nahm defshalb eine frische Portion Fettsäure und suchte daraus auf verschiedenen Wegen die Elaïnsäure abzuscheiden; ich lasse die verschiedenen Methoden hier folgen, indem ich die Resultate vergleichend behandeln will.

Nach dem bereits früher angeführten Verfahren bereitete ich mir eine reine Natronseife, prefste dieselbe so viel als möglich aus und schnitt sie in sehr dünne Scheiben, um sie im Sandbade vorsichtig zu trocknen. Das Austrocknen erforderte stets mehrere Tage; es mufs sehr vorsichtig und sehr

vollständig geschehen. Ist das Seifenpulver nicht vollständig getrocknet, so quillt es mit 4 bis 5 Theilen Aether geschüttelt zu einem Magma auf, von dem sich höchst wenig abfiltriren läfst. Das vollständig getrocknete Seifenpulver wurde mit sechs Theilen Aether in der Kälte mehrere Tage hindurch digerirt, alsdann filtrirt, und diese Operation so lange wiederholt, als sich noch wesentliche Mengen in neuem Aether lösten. Der in Aether unlösliche Theil wurde in der Wärme mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure zeigte einen Schmelzpunct von 52° C. und konnte erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren von einem constant bleibenden Schmelzpunct bei 60° C. erhalten werden.

Die Aetherlösung des elaïnsauren Natrons war fast röthlich gefärbt und lieferte nach dem Verdunsten des Aethers und dem Wiederauflösen in freiem alkalihaltendem Wasser mit Chlorbarium einen schmutzig gelben, fast pflasterähnlichen Niederschlag, der zum gröfsten Theil aus schon verändertem elaïnsaurem Baryt bestand. Eine Barytbestimmung unterliefs ich defshalb hierbei, in der sichern Voraussicht, nur unsichere Resultate zu erhalten. Die Natronsalze lieferten mir die ungenügendsten Resultate zur Darstellung eines ungefärbten Barytsalzes. Es hat dieses jedenfalls darin seinen Grund, dafs bei der gelatinösen Beschaffenheit der Natronsalze eine längere Berührung mit der Luft nothwendig ist, um sie zu trocknen, und zwar bei einer Temperatur, die doppelt nachtheilig, d. h. oxydirend auf die Elaïnsäure einwirkt. Zur Darstellung eines geeigneten elaïnsauren Salzes zur Bestimmung wählte ich nur das Barytsalz, weil dieses nach Gottlieb's *) ausführlichen Untersuchungen nur allein zuverlässige und übereinstimmende Resultate liefert.

---

*) Untersuchungen über die Elaïnsäure des Gänsefetts. Diese Annalen LVII, 33.

Hierauf versuchte ich die Scheidung der Elaïnsäure aus den Kalkseifen. Zu diesem Zwecke löste ich Natronseife in so viel Wasser, dafs keine Ausscheidung von saurem margarinsaurem Natron stattfand, erwärmte die Lösung gelinde und fällte mit Chlorcalciumlösung. Der erhaltene Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser durch Decantiren gewaschen, geprefst, getrocknet, gepulvert und nun mit Aether in der Kälte digerirt, um den elaïnsauren Kalk auszuziehen.

Hat man hierbei nicht ebenfalls vollständig das Salz getrocknet, so zeigt sich derselbe Uebelstand, wie bei den Natronsalzen, d. h. das nicht wohl getrocknete Pulver bildet ebenfalls mit 4 bis 5 Theilen Aether ein Magma. Man kann jedoch diesen Uebelstand fast vollständig beseitigen, wie Varrentrapp bereits angiebt, wenn man der Natronseifenlösung etwas freies Alkali zumischt, wodurch man beim Fällen mit Chlorcalcium etwas Kalkhydrat zwischen die Kalksalze lagert und so denselben beim Trocknen eine körnige Beschaffenheit giebt. Auf diese Weise bereitete Kalksalze wurden mit Aether in der Kälte digerirt und nach mehrtägiger Digestion der Aether abfiltrirt. Die Lösung war gelblich gefärbt; sie wurde durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand in heifsem, längere Zeit ausgekochtem, Wasser und verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme zersetzt. Die Elaïnsäure war schwach gelblich gefärbt. Sie wurde in etwas Aether aufgenommen, um sie von der sauren Lauge zu befreien. Die Aetherlösung wurde mit etwas erwärmter Kalilauge geschüttelt, durch gelindes Erwärmen von Aether befreit, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und nach dem Erkalten mit Chlorbarium gefällt.

Das erhaltene Barytsalz hatte einen Stich in das Gelbliche, war fein pulverig, hatte jedoch eine sehr grofse Neigung, beim stärkern Umrühren in einen käsigen Niederschlag überzugehen. Es wurde gewaschen und mit 83 pC. Alkohol

in gelinder Wärme digerirt. Der Rückstand wurde nach mehrmaligem Behandeln mit Alkohol pflasterähnlich, so dafs ich den Rest nicht in Lösung bringen konnte. — Die anfangs concentrirteren alkoholischen Lösungen waren klar, sobald sie aber mit den letzten, sehr verdünnten Auszügen gemischt wurden, schied sich ein flockiger Niederschlag ab. Einen Theil desselben sammelte ich, untersuchte ihn, und fand ihn aus saurem elaïnsaurem Baryt bestehend. 0,657 mit Alkohol ausgewaschener Niederschlag, welcher im luftleeren Raum über Schwefelsäure, und hierauf bei 60 bis 70° C. im Luftbade getrocknet war, lieferte 0,104 $\dot{B}a\dddot{S}$, in 100 also 10,30 $\dot{B}a$.

Wurde die trübe alkoholische Lösung durch Destillation von einem Theil Alkohol befreit, so blieb sie klar, und es schied sich erst beim Erkalten ein weifses, in emailleartigen Blättchen krystallisirtes Salz aus. — Dieses wurde gesammelt und wie das vorgenannte Salz getrocknet. 0,403 Grm. lieferten 0,125 $\dot{B}a\dddot{S}$, was in 100 Theilen 22,46 pC. $\dot{B}a$ entspricht. Es zeigen sich demnach beim Verdünnen der Lösungen elaïnsaurer Salze dieselben Verhältnisse, wie bei denen der Margarin- und Stearinsäure, d. h. es bilden sich saure Salze.

Wird nun bei diesen Barytbestimmungen die Formel des von Gottlieb berechneten elaïnsauren Barytsalzes zu Grunde gelegt,

	Atome		berechnet	Gottlieb	gefunden
C	36	2700,00	61,79	61,68	61,34
H	33	412,59	9,44	9,46	9,41
O	3	300,00	6,87	6,67	7,59
$\dot{B}a$	1	956,88	21,90	22,46	21,66
Oelsaurer Baryt		4369,38	100,00	100,00	100,00

so fällt mein Barytgehalt etwas zu hoch aus. Dieses fände jedoch seine Erklärung sehr wohl darin, dafs nach Unter-

suchungen von Heintz durch längeres oder kürzeres Auswaschen der Barytgehalt variiren kann; so fand er ihn variirend von 22,2 pC. bis 22,7 pC.

Nachdem sich dieses Salz abgeschieden hatte, concentrirte ich die Lösung weiter; es schied sich kein krystallinisches Salz mehr aus. Die Flüssigkeit trennte sich nach längerm Stehen in eine ölartige, bräunlich gefärbte Schicht und eine alkoholische. Es war demnach nur noch verändertes, nicht krystallisirbares elaïnsaures Barytsalz da.

Die bisher angeführten Arbeiten hatten mir nur die Anwesenheit der Margarinsäure und Elaïnsäure bewiesen, damit war aber keineswegs die Anwesenheit oder Abwesenheit anderer hierher gehörenden Fettsäuren bewiesen. Die bisher eingeschlagenen Wege, alle Bestandtheile eines Fettes, durch Umkrystallisirung und Bestimmung des Schmelzpunctes, oder durch die Anwendung verschiedener Lösungsmittel, oder derselben bei verschiedener Stärke in der Wärme oder Kälte genau zu bestimmen, sind mit vielen Schwierigkeiten und manchen Unsicherheiten verbunden. Ich versäumte defshalb nicht, den von Heintz so sehr empfohlenen Weg einzuschlagen, den derselbe bei der Untersuchung des Menschenfettes etc. befolgt hatte. Die Heintz'sche Scheidungsmethode der Fettsäuren beruht auf einem Principe, welches von Liebig bereits bei der Trennung der flüchtigen Fettsäuren, sowie von Rochleder bei der Bearbeitung der Pflanzensäuren der Rubiaceen, im Wesentlichen Anwendung gefunden hat. Die abweichende Verwandtschaftsintensität der verschiedenen Säuren gegen Basen ist es, worauf dieses Princip beruht. Es werden hiernach stärkere Säuren beim Zusammentreffen mit Salzen stets eine proportionale Menge der schwächern Säure verdrängen; die abweichenden physikalischen Eigenschaften der anders gruppirten Körper dienen alsdann als Stützpuncte der Scheidung. Oft werden die Verwandtschafts-

äufserungen nur durch die eigenthümlichen physikalischen Verhältnisse der neuen Verbindung bedingt.

Heintz's Trennung ist auf partielle Fällung der Fettsäuren gestützt. — Ich schlug mit Zugrundelung dieser Ansicht folgenden Weg ein : Die noch gemischte Fettsäuren enthaltende alkoholische Lösung von der ersten Operation, sowie eine neue Portion Fettsäure löste ich in 5 bis 6 Theilen siedendem Alkohol von 85 pC., versetzte dieselbe mit einer hinreichenden Menge weingeistiger Lösung von neutralem essigsaurem Blei, und löste unter Zusatz von Essigsäure in der Siedehitze den entstandenen Niederschlag wieder auf. — Die klare Lösung liefs ich in dem wohl verschlossenen Kolben zwölf Stunden zum Erkalten stehen; filtrirte von dem blendendweifsen auskrystallisirten Bleisalz ab und versuchte, ob sich nach längerer Ruhe des Filtrats noch etwas abschied. Die Flüssigkeit blieb klar. — Die Krystallmasse wurde gesammelt, etwas mit Aether abgewaschen und getrocknet, hierauf mit verdünnter Salzsäure und Alkohol in der Wärme zersetzt; nach ruhigem Stehen die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorblei durch Decantiren getrennt und das rückständige Chlorblei noch einigemal mit siedendem Alkohol ausgekocht. Beim Zerlegen des fettsauren Bleisalzes mit Salzsäure und Alhohol hatte sich etwas fettsaurer Aether gebildet, der oben auf der alkoholischen Lösung des Fettes stand. Ich versetzte defshalb dieselbe mit einer weingeistigen Kalilösung, kochte, um den Aether zu zerlegen, destillirte den überschüssigen Alkohol gröfstentheils ab, und zersetzte die gebildete Seife in wässeriger Lösung mit verdünnter Salzsäure. Die ausgeschiedene Fettsäure wusch ich aus, trocknete sie und fand den Schmelzpunct bei 59° C. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt ich den Schmelzpunct constant genau bei 60° C. — Die Krystalle enthielten dem-

nach fast reines margarinsaures Blei, nur Spuren von elaïnsaurem Salze konnten anwesend gewesen seyn.

Die von den entstandenen Krystallen abfiltrirte, freie Essigsäure und etwas überschüssiges essigsaures Blei enthaltende, alkoholische Lösung gab auf fernern Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag; setzte ich dagegen Ammoniak hinzu und zwar schwach vorstechend, so fiel ein weifser, pulveriger, schwach gelblich gefärbter Niederschlag nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Blei und Ammoniak keinen Niederschlag mehr, war nur getrübt von etwas kohlensaurem Blei und wenig sich später noch ausscheidendem verändertem elaïnsaurem Bleisalz, wie die spätere Prüfung zeigte.

Der durch basisch essigsaures Blei erhaltene Niederschlag, welcher anfangs eine körnige Beschaffenheit hatte, wurde beim heftigen Durchrühren der Flüssigkeit etwas käsig und erweichte zwischen den Fingern. Nachdem er mit verdünntem Alkohol etwas abgewaschen war, wurde er möglichst rasch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und mit Aether in der Kälte digerirt, um das elaïnsaure Bleisalz zu lösen. Er löste sich vollständig, bis auf eine kleine Menge basisches essigsaures Blei nebst Spuren von kohlensaurem Blei, wahrscheinlich von einem Kohlensäuregehalt des Ammoniaks herrührend. Die Lösung war in einem wohl verwahrten Stöpselcylinder vorgenommen, in demselben zersetzte ich sie auch, um alle Luft möglichst abzuhalten, mit sehr verdünnter Salzsäure durch Erwärmen. — Es schied sich das Chlorblei rasch ab, und im Aether war die Elaïnsäure mit schwach gelblicher Farbe gelöst. Ich füllte die Aetherlösung in ein erwärmtes Kölbchen, nachdem durch ausgekochtes Wasser dieses mehrmals ausgewaschen war. Durch gelindes Erwärmen wurde der Aether entfernt und der Rückstand alsdann in Alkohol aufgenommen; diese Lö-

sung wurde mit einem bestimmten Ueberschufs von Ammoniak versetzt und mit Chlorbariumlösung gefällt. Der Niederschlag war blendend weifs, setzte sich ziemlich rasch ab, wurde gesammelt und mit Aether ausgewaschen. Die Behandlung mit Aether hat einestheils den vortheilhaften Einflufs, dafs der Aetherdampf den Zutritt der Luft theilweise aufhebt, und andererntheils nach Heintz ein barytreicheres Salz löste, während reiner ölsaurer Baryt zurückbleiben soll.

Das mit Aether ausgewaschene Salz wurde rasch über Schwefelsäure getrocknet. Wird es nicht rasch getrocknet, so wird es klumpig und gelb, erleidet demnach eine Veränderung. Im Luftbade bei 70 bis 80° vollständig getrocknet, lieferten 1,002 ölsaurer Baryt 0,340 $\dot{Ba}\ddot{S}$, also in 100 Theilen 22,2 pC. $\dot{Ba}$; dieser Gehalt wurde durch mehrere Analysen bestätigt. Obgleich dieser Barytgehalt etwas zu hoch gegen die berechnete Formel Gottlieb's ist, so steht er mit den meisten mir bekannten Analysen im Einklang; es scheint zu den besondern Schwierigkeiten zu gehören, ein elaïnsaures Salz von constantem Barytgehalt zu erhalten.

Dieser zuletzt eingeschlagene Weg ist, wie die erhaltenen Resultate beweisen, sehr empfehlenswerth; er liefert auf eine einfache Weise genaue Resultate und den directen Beweis, dafs die Fettmasse nur aus einer Elaïn- und Margarinverbindung besteht.

Gestützt auf das eigenthümliche Verhalten der Fettmasse, so wie der übrigen Resultate der Untersuchung, halte ich mich zu dem Ausspruch berechtigt, dafs das Fett der Canthariden aus saurem margarin- und elaïnsaurem Lipyloxyd besteht.

Ueber die flüchtigen Oele des Buchenholz-Theers;

von Dr. *C. Völckel*,
Professor der Chemie und Physik in Solothurn.

Bei der Destillation dieses Theers geht zuerst mit saurem Wasser (Holzessig) gelbgefärbtes Oel über, das auf dem sauren Wasser schwimmt; hierauf folgt dickflüssiges, gleichfalls gelbgefärbtes Oel, das schwerer als Wasser ist.

A. *Leichtes Theeröl.*

Das leichte Theeröl ist nach einer früheren Untersuchung *) eine sehr gemischte Flüssigkeit. Dasselbe wird selbst durch wiederholte Destillation nicht farblos erhalten, da die gelbe Farbe von flüchtigen gelbgefärbten Flüssigkeiten (Furfurol, Pyroxanthogen u. s. w.) herrührt. Es beginnt schon bei 70° C. zu kochen; der Siedepunct erhebt sich aber nach und nach auf 200° C. Der kleinste Theil des Oels geht bis 100° C. über. Dieser besteht gröfstentheils aus essigsaurem Methyloxyd und den Acetonen (Aceton, Xylit, Mesit u. s. w.), er enthält aber aufserdem noch Zersetzungsproducte dieser letzteren, die, obgleich ihr Siedepunct über 100° C. liegt, mit den ersteren überdestilliren.

Der von 100 bis 200° C. übergehende Theil des Theeröls besteht hauptsächlich aus Zersetzungsproducten der Acetone. Diese sind theils sauerstoffhaltige Flüssigkeiten, theils sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe von der Formel : n (C_3H_2).

Bei der früheren Untersuchung wurde das leichte Theeröl umdestillirt, das Destillat in mehreren Theilen besonders aufgefangen, und jeder Theil mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali behandelt, um die gelbgefärbten Flüssigkeiten,

---

*) Pogg. Ann. LXXXII, 496; diese Annalen LXXX, 306.

sowie das anhängende Kreosot zu entfernen. Nach längerer Einwirkung wurde das Oel unter Zusatz von Wasser abdestillirt, das farblose Oel zur Entfernung einer geringen Menge einer oder mehrerer organischer Basen mit ganz verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert, und das bei steigender Temperatur übergehende Oel in mehreren kleinen Portionen aufgefangen.

Sämmtliche Analysen wiesen einen Gehalt an Sauerstoff in den zwischen 100 und 200° C. übergehenden ölartigen Flüssigkeiten nach, dessen Menge mit dem höheren Siedepuncte abnahm. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in einem solchen Verhältnifs gefunden, dafs sie sich nach Aequivalenten wie 3 : 2 verhielten.

Da ferner durch Behandeln der von 160 bis 200° C. übergehenden ölartigen Flüssigkeiten mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe von der Formel : n (C_3H_2) abgeschieden wurden, so wurde hieraus der Schlufs gezogen, dafs die von 100 bis 200° C. übergehende Flüssigkeit ein Gemische von Kohlenwasserstoffen n (C_3H_2) mit sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten sey, welche letztere man als Oxyde dieser Kohlenwasserstoffe betrachten konnte.

Die Ergebnisse der seitherigen Untersuchungen über die Producte der Destillation des Holzes überzeugten mich aber, dafs diese Ansicht über die sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten des Theeröls nicht richtig seyn konnte. Es wurde defshalb eine neue Untersuchung des Theeröls, und zwar mit einer gröfseren Menge, die ich aus der hiesigen Fabrik des Herrn Kattmann erhielt, vorgenommen.

Das rohe leichte Theeröl wurde umdestillirt und das Destillat in 3 Theilen aufgefangen.

Erster Theil von 70 bis 100° C. Siedepunct.
Zweiter Theil von 100 bis 150° C. Siedepunct.
Dritter Theil von 150 bis 200° C. Siedepunct.

Erster Theil.

Dieser besteht, wie bereits bemerkt wurde, hauptsächlich aus essigsaurem Methyloxyd und den Acetonen.

Es war zu vermuthen, dafs auch Benzin (Benzol) vorhanden sey, da das Benzin sich im Steinkohlentheeröl findet, und das Furfurol, welches in den Destillationsproducten des Holzes enthalten ist, der Theorie nach in Benzin und Kohlensäure zerfallen kann.

1 Aeq. Furfurol 1 Aeq. Benzin 3 Aeq. Kohlensäure

$$C_{15}H_6O_6 = C_{12}H_6 + 3\ CO_2.$$

Eine gröfsere Menge dieser von 70 bis 100° C. überdestillirten Flüssigkeit wurde nun nach und nach, um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Fast die ganze Flüssigkeit löste sich in der concentrirten Schwefelsäure auf; nur eine sehr geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit sammelte sich auf der dickflüssigen, rothbraun gefärbten Schwefelsäure an. Diese wurde abgenommen, nochmals mit Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und destillirt, über Chlorcalcium entwässert, und in einer Retorte im Wasserbade erwärmt. Dieselbe begann schon unter 100° C. zu kochen; es gingen jedoch bis 100° C. nur wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, die in dem Geruche die gröfste Aehnlichkeit mit Benzin hatte. Die äufserst geringe Menge dieser Flüssigkeit verhinderte aber jede weitere Untersuchung.

Die im Wasserbade erwärmte Flüssigkeit destillirt bei stärkerem Erhitzen zwischen 100 und 150° C. über. Diesel[illegible] Flüssigkeit wird in etwas gröfserer Menge aus dem zwei[illegible] Theil des Theeröls, das zwischen 100 und 150° überge[illegible]

durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Ich werde defshalb erst weiter unten dieselbe näher beschreiben.

Aus der gefärbten dickflüssigen Schwefelsäure wird durch Wasser eine ätherartig und aromatisch riechende, gefärbte Flüssigkeit abgeschieden, die durch Destillation mit Wasser farblos wird. Der Siedepunct auch dieser Flüssigkeit liegt über 100° C. Dieselbe wird gleichfalls in gröfserer Menge aus dem zweiten Theil des Theeröls erhalten.

Zweiter Theil.

Dieser Theil des Theeröls wurde wie der vorhergehende mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, welche unter Erwärmen die gröfsere Menge der Flüssigkeit auflöst; nur eine geringe Menge derselben scheidet sich auf der gefärbten dickflüssigen Schwefelsäure ab. Diese wurde abgenommen, noch einigemal mit frischer Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser destillirt, und mit Chlorcalcium entwässert.

Die wasserfreie farblose Flüssigkeit beginnt bei 110° C. zu kochen, und destillirt unter fortwährendem gleichmäfsigem Steigen des Thermometers bis 150° C. über. Das Destillat wurde in zwei gleichen Portionen aufgefangen.

Erste Portion von 110 bis 130° C.
Zweite Portion von 130 bis 150° C.

Beide Portionen der Flüssigkeit zeigen in ihrem Verhalten die gröfste Uebereinstimmung. Sie haben einen dem Benzin ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack. Sie sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie verbrennen mit stark rufsender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselben bei längerer Berührung nach und nach auf; concentrirte Salpetersäure färbt sie sogleich gelb, bei dem Erwärmen erfolgt unter Entwickelung von rothen Dämpfen

eine Auflösung, woraus durch Zusatz von Wasser schweres gelbes Oel abgeschieden wird.

0,214 Grm. der ersten Portion gaben 0,714 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

0,232 Grm. der zweiten Portion gaben 0,770 Grm. Kohlensäure und 0,198 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	90,97	90,53
Wasserstoff	9,02	9,48.

Diese Resultate führen zu den Formeln : $C_{14}H_8$ (Toluen) und $C_{16}H_{10}$ (Xylen).

1 Aeq. Toluen : $C_{14}H_8$:

	berechnet		gefunden I.
14 Aeq. Kohlenstoff	1050	91,30	90,97
8 „ Wasserstoff	100	8,70	9,02
	1150	100,00.	

1 Aeq. Xylen : $C_{16}H_{10}$:

	berechnet		gefunden II.
16 Aeq. Kohlenstoff	1200	90,57	90,53
10 „ Wasserstoff	125	9,43	9,48
	1325	100,00.	

Diese beiden Flüssigkeiten, das Toluen und das Xylen, wurden von Cahours in rohem französischem Holzgeist aufgefunden, worin dieselben in ziemlicher Menge enthalten zu seyn scheinen. Bei der Untersuchung des Holzgeistes aus der hiesigen Fabrik fand ich dieselben nicht, da sie durch die Reinigung, welche der Holzgeist bereits in der Fabrik erlitten hatte, schon daraus abgeschieden waren. Ueberhaupt sind dieselben in den Destillationsproducten des Buchenholzes aus der hiesigen Fabrik nur in sehr geringer Menge vorhanden; denn aus 4 Pfunden des leichten Theeröls wurden nur

12 Gramme dieser beiden Flüssigkeiten erhalten. Sehr wahrscheinlich werden dieselben unter den Producten der Destillation von harzreicherem Holze in gröfserer Menge auftreten, da ja das Toluen bei der Destillation von mehreren Harzen in grofser Menge sich bildet.

Aus der dickflüssigen gefärbten Lösung des Theeröls in der concentrirten Schwefelsäure wird durch Wasser eine ätherartig und aromatisch riechende Flüssigkeit abgeschieden, welche durch Destillation mit Wasser farblos erhalten wird. Diese wurde nochmals in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, wodurch noch eine kleine Menge Toluen und Xylen davon getrennt wurde, und wieder durch Wasser abgeschieden.

Die nochmals mit Wasser destillirte und über Chlorcalcium entwässerte Flüssigkeit beginnt bei 110° C. zu kochen; der Siedepunct erhebt sich aber nach und nach bis 150° C., ohne dafs das Thermometer während einer kleinen Zeit constant geblieben wäre. Das Destillat wurde in 3 Portionen aufgefangen.

Erste Portion von 110 bis 125° C.; spec. Gewicht derselben = 0,842.

Zweite Portion von 125 bis 140° C.; spec. Gewicht derselben = 0,852.

Dritte Portion von 140 bis 150° C.; spec. Gewicht derselben = 0,856.

Die Analysen lieferten folgende Resultate :

I. 0,313 Grm. der ersten Portion gaben 0,845 Grm. Kohlensäure und 0,291 Grm. Wasser.

II. 0,231 Grm. der zweiten Portion gaben 0,631 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser.

III. 0,278 Grm. der dritten Portion gaben 0,767 Grm. Kohlensäure und 0,259 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,62	74,44	75,11
Wasserstoff	10,32	10,48	10,38
Sauerstoff	16,06	15,08	14,51
	100,00	100,00	100,00.

Es berechnet sich hierauf die Formel des Mesityloxyds : C_6H_5O.

6 Aeq.	Kohlenstoff	450,00	73,47
5 „	Wasserstoff	62,50	10,20
1 „	Sauerstoff	100,00	16,33
		612,50	100,00.

Die erste Portion dieser in Schwefelsäure löslichen Flüssigkeit ist demnach reines Mesityloxyd. Die zweite und dritte Portion besteht aus Flüssigkeiten, welche die gleiche Zusammensetzung haben (Mesityloxyde). Die Analyse der zweiten und dritten Portion weicht zwar in dem Gehalte des Kohlenstoffs und Sauerstoffs etwas von der Formel : C_6H_5O ab, allein diese Abweichung rührt daher, dafs die zweite und dritte Portion eine kleine Menge der Kohlenwasserstoffe n (C_3H_2), die sich mit diesen Flüssigkeiten in der concentrirten Schwefelsäure auflösen, enthalten. Da nun diese Kohlenwasserstoffe in 100 Theilen aus 90 Theilen Kohlenstoff und 10 Theilen Wasserstoff bestehen, so verursacht eine kleine Beimischung dieser Kohlenwasserstoffe eine Vermehrung des Kohlenstoffs und Verminderung des Sauerstoffs.

Diese drei Portionen haben einen einander ganz ähnlichen Geruch. In dem übrigen Verhalten stimmen sie ganz mit einander überein.

Die Abscheidung des Mesityloxyds und der mit diesem gleich zusammengesetzten Flüssigkeiten aus dem leichten Holztheeröl gründet sich auf die Löslichkeit derselben in concentrirter Schwefelsäure. Man erleidet jedoch hierbei einen bedeutenden Verlust, da bei diesem Auflösen in concentrirter

Schwefelsäure ein grofser Theil dieser Flüssigkeiten eine gepaarte Verbindung mit der Schwefelsäure eingeht.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit den Resultaten der früheren Analysen der zwischen 100 und 150° C. übergehenden Flüssigkeiten des leichten Theeröls, das nur mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali behandelt worden war, so ergiebt sich, dafs in diesem Theile des Theeröls aufser Benzin, Toluen, Xylen, Mesityloxyd und den diesem gleich zusammengesetzten Flüssigkeiten, noch eine oder mehrere andere Flüssigkeiten vorhanden seyn müssen, die mehr Kohlenstoff, aber weniger Wasserstoff als das Mesityloxyd enthalten.

Die früheren Analysen der von 100 bis 150° C. überdestillirenden Flüssigkeiten des Theeröls gaben nämlich folgende Resultate :

Uebergegangen bei	105—110	110—120	120—130	130—140	140—150°C.
Kohlenstoff	78,18	80,45	82,28	83,72	84,21
Wasserstoff	8,95	8,95	9,22	9,37	9,55
Sauerstoff	12,87	10,60	8,53	6,91	6,24.

Ungeachtet vieler Versuche ist es mir nicht möglich gewesen, eine Trennung dieser beigemischten Flüssigkeiten von dem Mesityloxyd und den diesem gleich zusammengesetzten Körpern zu bewirken. Bei der Behandlung des Theeröls mit concentrirter Schwefelsäure werden dieselben theils verharzt, theils bilden sie mit der Schwefelsäure gepaarte Verbindungen.

Dritter Theil.

Dieser enthält diejenigen Flüssigkeiten des Theeröls, deren Siedepunct zwischen 150 und 200° C. liegt. Nach der früheren Untersuchung besteht derselbe hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen von der Formel : n (C_5H_4), deren Siedepunct von 150 bis 200—205° C. steigt.

Diese Kohlenwasserstoffe werden bei dem Vermischen dieses Theils des Theeröls mit concentrirter Schwefelsäure

abgeschieden. Auch hier löst die Schwefelsäure einen grofsen Theil des Oels unter Erwärmen auf. Bei dem Vermischen der dickflüssigen, stark gefärbten Schwefelsäure mit Wasser scheidet sich eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruche, wie die oben beschriebenen, jedoch in geringerer Menge, ab. Dieselbe wurde nach der Destillation mit Wasser nochmals in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser abgeschieden und mit Wasser destillirt.

Die wasserfreie Flüssigkeit beginnt bei 150° C. zu kochen, und destillirt zwischen 150 und 175° C. über. Das spec. Gewicht derselben ist 0,880 bei 15° C. Im Uebrigen zeigt sie das gleiche Verhalten, und besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Mesityloxyd.

0,242 Grm. dieser Flüssigkeit gaben nämlich 0,675 Grm. Kohlensäure und 0,220 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	76,08
Wassersoff	10,10
Sauerstoff	13,82.

Der Ueberschufs an Kohlenstoff, den diese Analyse ergiebt, rührt auch hier von einer Beimischung der Kohlenwasserstoffe : n (C_3H_2) her, die sich mit dieser Flüssigkeit in der concentrirten Schwefelsäure auflösen.

Zur Vergleichung will ich nun noch die bei der früheren Untersuchung erhaltenen Resultate der Analysen der von 150 bis 200—205° C. überdestillirenden Flüssigkeiten des Theeröls, das nur mit Aetzkali behandelt worden war, hier folgen lassen.

Uebergegangen bei	150—160	160—175	175—190	190—205° C.
Kohlenstoff	84,97	85,55	85,62	85,90
Wasserstoff	9,86	9,70	9,70	9,73
Sauerstoff	5,17	4,75	4,68	4,37.

Eine Mischung von einer dem Mesityloxyd gleich zusammengesetzten Flüssigkeit mit den Kohlenwasserstoffen n (C_3H_2)

mufs nun bei der Analyse über 10 pC. Wasserstoff geben. Sämmtliche angeführte Analysen liefern aber weniger Wasserstoff. Es mufs demnach in diesem Theile des Theeröls noch eine Flüssigkeit vorhanden seyn, die weniger Wasserstoff enthält, als die Mesityloxyde und die Kohlenwasserstoffe n (C_3H_2). Aus dem Verhalten der von 190 bis 205° C. überdestillirenden Flüssigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure geht nun hervor, dafs in dieser, sowie in den von 150 bis 190° C. übergehenden Flüssigkeiten Kapnomor vorhanden ist, dessen Siedepunct bei 205° C. liegt, und das in 100 Theilen enthält :

20 Aeq.	Kohlenstoff	1500,00	81,64
11 „	Wasserstoff	137,50	7,48
2 „	Sauerstoff	200,00	10,88
		1837,50	100,00.

Aus dieser, sowie der früheren Untersuchung ergiebt sich sonach, dafs das leichte Theeröl eine sehr gemischte Flüssigkeit ist. Die Hauptmasse desselben besteht aus Zersetzungsproducten der Essigsäure. Man findet hier : die Acetone (Aceton, Xylit, Mesit u. s. w.) von der Formel n $(C_6H_6O_2)$, die Mesityloxyde n (C_6H_5O), und die Kohlenwasserstoffe n (C_3H_2), oder wohl richtiger n (C_6H_4). Der eine dieser Kohlenwasserstoffe ist nach Cahours das Cumen; die übrigen, deren Siedepuncte zwischen 160 und 205° C. liegen, sind durch das Austreten der Elemente des Wassers aus den Acetonen oder richtiger den Mesityloxyden entstanden.

B. *Schweres Theeröl.*

Hier habe ich dem, was darüber in meiner Abhandlung über die Producte der Destillation des Holzes (diese Annalen LXXXVI, 66) gesagt wurde, nichts weiter mehr beizufügen. Es ist mir auch bei wiederholter Untersuchung nicht möglich gewesen, die von Reichenbach in dem Holztheer aufgefundenen Körper : Picamar, Pittakall und Cedriret in dem

Buchenholztheer der hiesigen Holzessigfabrik aufzufinden, obgleich ich genau das Verfahren von Reichenbach eingehalten habe.

Es sind demnach wohl besondere Umstände und Bedingungen, unter denen diese Körper sich bilden, die wohl am besten durch eine Untersuchung des Buchenholztheers von einem andern Orte ermittelt werden könnten.

Ueber die Palladamine;

von *Hugo Müller* *).

Das Palladium bildet als Chlorür mit dem Ammoniak zwei Verbindungen, eine rothe und eine gelbe, die so eigenthümlich sind, dafs sie schon längst als characteristische Unterscheidungs- und Trennungsmittel für dieses Metall angewendet werden. Auch haben sich die Chemiker schon vielfach mit ihrer Untersuchung beschäftigt und aus den neuesten Arbeiten darüber ist das auffallende Resultat hervorgegangen, dafs diese beiden, in ihren äufseren Eigenschaften so verschiedenen Körper dieselben Elemente in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wöhler habe ich mir die Aufgabe gestellt, den inneren Grund dieser Verschiedenheit und die eigentliche Natur beider Verbindungen auszumitteln. Durch die Güte des Prof. Wöhler mit einer reichlichen Menge dieses seltenen Metalles versehen, habe ich eine Reihe von Versuchen vorgenommen, welche, wie ich denke, die gestellte Frage befriedigend beantworten und deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will.

*) Aus dessen Inaugural-Dissertation. Göttingen 1853.

Die *rothe* Verbindung wurde 1814 von Vauquelin entdeckt und später von Kane*), Fehling**) und Fischer***) näher untersucht. Sie entsteht in Form eines schön fleischrothen Niederschlags, wenn man eine mäfsig concentrirte Lösung von Palladiumchlorür mit einem kleinen Ueberschufs von Ammoniak vermischt.

Nach dem Trocknen bildet sie ein aus zarten Krystallnadeln bestehendes fleisch- oder dunkelrosenrothes Pulver. Als sie sich einmal sehr allmälig abschied, erhielt ich sie in so deutlichen Krystallen, dafs ich sie unter dem Mikroscop bei 200facher Vergröfserung als lange Prismen mit rechtwinklig aufgesetzter Endfläche erkennen konnte, die nach diesen Flächen spaltbar waren.

In kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist diese Verbindung fast unlöslich. In feuchtem Zustand oder in Gegenwart von Wasserdämpfen wird sie bei 100° gelb. Im trocknen Zustand behält sie noch bei 180° ihre Farbe, wird aber bei 200° ohne allen Gewichtsverlust gelb, nur blasser wie bei Gegenwart von Wasser. In stärkerer Hitze schmilzt sie und hinterläfst unter Entwicklung von Salmiak und Chlor metallisches Palladium. Sie löst sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Zurücklassung eines geringen braunen Rückstands. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die folgende gelbe Verbindung aus, welche auch bei Zumischung von Salz- oder Salpetersäure niederfällt, während Salmiak aufgelöst bleibt. In verdünnter heifser Salzsäure löst sie sich schnell zu Ammonium-Palladiumchlorür auf. Von stärkerer Salzsäure und Salpetersäure wird sie mit brauner Farbe aufgelöst und aus der salpetersauren Lösung fällt Ammoniak

*) Phil. Trans. R. S. Lond. 1842. P. II, 275; Berzel. Jahrb. XXIV, 231.

**) Diese Annalen XXXI, 110.

***) Schweigger's Journ. LI, 192. Pogg. Ann. LXXI, 431.

wieder die rothen Krystalle. Von Ammoniak wird sie bei längerem Erwärmen aufgelöst; aus der farblosen Lösung fällen Säuren die gelbe Verbindung.

Diese *gelbe* Verbindung ist von Fischer entdeckt worden, welcher fand, dafs die rothe im erwärmten Ammoniak löslich ist, dafs aber nun Säuren, welche das überschüssige Ammoniak wieder sättigen, nicht das rothe Salz, sondern eine neue gelbe Verbindung fällen. Später fand Fehling, dafs der gelbe Körper, welcher entsteht, wenn man die rothe Modification im feuchten oder trocknen Zustand bis 200° erhitzt, dieselbe ist, welche Fischer entdeckt hatte.

Diese Verbindung läfst sich demnach auf verschiedene Weise darstellen. Fischer sättigt wässeriges Palladiumchlorür mit so viel Ammoniak, dafs sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löst, und fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, worauf sich sogleich, oder aus verdünnterer Lösung nach einiger Zeit, die Verbindung ausscheidet.

Berzelius dampft die mit Ammoniak übersättigte Palladiumchlorürlösung zur Trockne ab, worauf beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser die gelbe Verbindung bleibt.

Die nach diesen Methoden erhaltene Verbindung ist ein aus feinen Nadeln bestehendes krystallinisches, gelbes Pulver, sehr ähnlich dem Ammonium-Platinchlorid. Bei der mikroscopischen Betrachtung fand ich, dafs sie aus stark glänzenden, gelben Octaëdern besteht, allem Anschein nach dem isometrischen System angehörend. Nur wenige Octaëder waren isolirt ausgebildet, fast alle waren in der Richtung einer Axe aneinander gereiht und bildeten so nadelförmige und durch Verästelung baumförmige Aggregate.

In einer Retorte erhitzt wird das Salz zuerst grün, entwickelt etwas Ammoniak, hierauf Salzsäure und Stickgas und zuletzt Salmiak, während 50 pC. Palladium bleiben. In kaltem

Wasser ist dieses Salz fast unlöslich, von Säuren wird es nur schwierig und nur in der Wärme aufgelöst, dagegen ist es leicht löslich in kaltem Ammoniak. Die Lösung in Salpetersäure ist rothbraun und verhält sich wie die salpetersaure Lösung der rothen Verbindung. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Säuren wieder die gelbe Verbindung.

Nachdem schon früher Berzelius und Lampadius den Palladiumgehalt des gelben Salzes übereinstimmend zu 50 pC. gefunden hatten, beschäftigte sich Fehling *) mit einer ausführlichen Untersuchung dieser beiden Verbindungen und gelangte durch wiederholte Analysen zu dem Resultat, dafs beide Verbindungen, die rothe und die gelbe, einerlei quantitative Zusammensetzung haben, ausdrückbar durch die Formel :

$$Pd\,Cl + NH^3,$$

entsprechend in 800 Theilen :

Palladium	50,4
Chlor	33,5
Stickstoff	13,2
Wasserstoff	2,8.

Fehling's Analysen stimmen hiermit so nahe überein, dafs die kleinen Abweichungen wohl nur als unvermeidliche Beobachtungsfehler zu betrachten sind, und ich es für überflüssig erachten konnte, von diesen beiden Verbindungen selbst neue Analysen zu machen.

Wichtiger schien es mir, um Aufschlufs über die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzungsweise zu erlangen, die chemischen Eigenschaften derselben näher zu studiren. Bei den zahlreichen Versuchen, die ich hierüber anstellte, war vor Allem der Umstand auffallend, dafs das gelbe Salz von

---

*) Diese Annalen XXXIX, 110.

caustischer Kalilauge in reichlicher Menge zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst wurde, ohne dafs sich hierbei Ammoniak entwickelte, ja dafs man diese Auflösung sogar bis zum Sieden erhitzen kann, ohne dafs Ammoniak frei wird. Das rothe Salz verhielt sich eben so, jedoch sieht man, dafs es dabei zuvor in das gelbe verwandelt und erst als solches aufgelöst wird.

Dieses Verhalten mufste sogleich an die in neuerer Zeit entdeckten merkwürdigen basischen Körper erinnern, welche Platin und die Elemente des Ammoniaks in ihrer Zusammensetzung enthalten und Platinbasen genannt zu werden pflegen. Bei der Analogie zwischen Platin und Palladium war ohnehin mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dafs sich diese Verhältnisse bei dem Palladium wiederholen würden und dafs die gelbe Verbindung das Salz einer solchen Palladiumbase seyn könne. In der That, fafst man seine Formel näher ins Auge, so findet man leicht, dafs sie, gemäfs dem, was beim Platin bekannt ist, auch auf folgende Art geschrieben werden kann :

$$N \left\{ \begin{matrix} Pd \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Cl,$$

Demnach sie also die Chlorverbindung eines Ammoniums ist, in welchem das vierte Wasserstoff-Aequivalent durch 1 Aequivalent Palladium vertreten wird. Die rothe Verbindung dagegen mufs vorläufig einfach als Palladiumchlorür-Ammoniak $= Pd\,Cl + NH^3$ betrachtet werden.

Jene Ansicht hat sich durch die in dem Folgenden beschriebenen Versuche vollkommen bestätigt. Es ist mir gelungen, das diesem Ammonium entsprechende Ammoniak, das heifst das entsprechende Ammoniumoxyd, als stark alkalische Base zu isoliren und auch die wichtigsten Sauerstoffsalze davon darzustellen. Nach der nun einmal eingeführten Benennungsweise werde ich diese Base *Palladamin* nennen.

I. Palladamin und seine Verbindungen.

Das Palladamin entsteht, wenn man eine Lösung von Palladium-Chlorür, -Bromür oder -Fluorür, oder die von schwefelsaurem oder salpetersaurem Palladiumoxydul mit Ammoniak fällt, den entstehenden Niederschlag im Ueberschufs von Ammoniak wieder auflöst und dann mit der entsprechenden Säure sättigt. — Aus dem Chlor- und Brom-Salz fällen die Wasserstoffsäuren die Palladaminsalze in Gestalt gelber krystallinischer Niederschläge, von denen die oben beschriebene Chlorverbindung den Typus ausmacht; dagegen bleibt bei dem schwefelsauren, salpetersauren und flufssauren Salz das entstehende Palladaminsalz mit dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz in Lösung, aus welcher jedoch das reine Salz nicht abzuscheiden ist.

Die Base kann auf zweierlei Weise isolirt erhalten werden, entweder dadurch, dafs man die gelbe Chlorverbindung mit Wasser anrührt und mit Silberoxyd vermischt, oder dadurch, dafs man die Lösung des schwefelsauren Salzes durch Barythydrat zerlegt.

In beiden Fällen erhält man eine geruchlose, schwach gelb gefärbte Lösung, die stark alkalisch reagirt, herb alkalisch schmeckt und, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit des berührten Theiles erzeugt.

Um nun das Palladamin in fester Form zu erhalten, hat man beim Abdampfen die Anwendung einer höheren Temperatur zu vermeiden und den Zutritt der Luft zu hindern. Man wendet daher am besten eine Retorte an, welche durch ein Wasserbad erwärmt wird, oder man bringt die Lösung in flachen Schalen unter die Schwefelsäureglocke.

Bei gröfserer Concentration scheidet sich aus der dunkelgelb gewordenen Lösung allmälig ein Bodensatz ab, der sich immer mehr vermehrt, bis endlich die ganze Flüssigkeit zu diesem festen Körper eingetrocknet ist. Die so erhaltene

Masse ist unter dem Mikroscope deutlich krystallinisch und scheint aus Octaëdern zu bestehen. Nimmt man das Abdampfen in einer Retorte vor, oder beschleunigt man dieses unter der Glocke durch warm gemachten Sand, so ist die zurückbleibende Base von brauner Farbe und amorphem harzartigem Ansehen.

Hat man die Einwirkung von kohlensäurehaltiger Luft und einer höheren Temperatur vermieden, so löst sich das erhaltene Palladamin wieder fast vollständig in Wasser, allein ein kleiner Rückstand bleibt stets, und dieser entwickelt mit Säuren übergossen Kohlensäure, mit Salzsäure bildet er salzsaures Palladamin und eine gelbe Lösung. Es verhält sich dieser Rückstand. wie ein Gemenge von kohlensaurem Palladamin mit einem Palladoxyd, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Gegenwart organischer Körper dessen Bildung veranlafst. Die von diesem geringen Rückstand abfiltrirte Lösung verhält sich wie die ursprünglich erhaltene.

Trocknes Palladamin absorbirt weniger leicht Kohlensäure und hält sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert.

Für sich bis wenig über 100° erhitzt zeigt es keine sichtliche Veränderung, allein in höherer Temperatur zeigt sich ein von einem Punct ausgehendes förmliches Verglimmen, welches rasch durch die ganze Masse fortrückt und zuweilen so heftig ist, dafs die Probe hinweggeschleudert wird.

Es war nicht möglich, das Palladamin in so reinem Zustande und frei von Kohlensäure darzustellen, wie es für eine Analyse nöthig gewesen wäre; daher konnte eine directe Analyse nicht gemacht werden. Der Umstand jedoch, dafs sich diese Base wieder mit Salzsäure vollkommen zu salzsaurem Palladamin verbindet, ist hinreichender Beweis für die Annahme, dafs der beschriebene Körper das Palladamin ist und die Formel $\left.\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}NO$ haben mufs.

Die Lösung des Palladamins fällt aus den Kupfer- und Silbersalzen die Basen, ohne dafs ein Ueberschufs die geringste Spur vom Niederschlage auflöst, wie es durch die Gegenwart auch der kleinsten Menge von Ammoniak geschehen würde. Versetzt man die Lösung von Palladamin mit etwas Salmiaklösung, so verschwindet nach einiger Zeit die gelbe Farbe des Gemisches und dieses wird farblos; erwärmt man, so riecht man deutlich Ammoniak, kocht man aber, so tritt starke Ammoniakentwicklung ein und es bildet sich das salzsaure Palladdiaminsalz, welches gelöst bleibt. Setzt man das Kochen fort bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so scheidet sich beim Erkalten gelbes krystallinisches salzsaures Palladaminsalz aus. Wie sich die Salmiaklösung verhält, verhalten sich auch das schwefelsaure Ammoniak und andere Ammoniaksalze. Es geht aus dieser merkwürdigen Reaction hervor, dafs das Palladamin eine stärkere Base ist als das Ammoniak. Setzt man eine Lösung des Palladamins in einem flachen Gefäfse nur kurze Zeit der Luft aus, so absorbirt sie mit solcher Schnelligkeit Kohlensäure, dafs schon nach wenigen Minuten Säuren ein Aufbrausen bewirken. Auch dieses Verhalten zeigt eine wesentliche Verschiedenheit vom Ammoniak. Ein Gemisch von Alloxan und Alloxantinlösung zeigt mit der Palladaminlösung in Berührung gebracht keine Murexidreaction, sondern reducirt Palladium.

Die wässerige Lösung der Base hält sich mit Alkohol in Berührung längere Zeit; doch scheint der Einflufs von Licht eine Veränderung zu bewirken. Kocht man aber das Gemisch, so wird das Palladamin zersetzt, unter Ausscheidung von metallischem Palladium.

Erwärmt man die Lösung der Base für sich, so bemerkt man selbst bei schwachem Kochen keine Zersetzung, aber bei heftigem und länger fortgesetztem Kochen läfst sich schon durch die Entwicklung eines schwachen Ammoniak-

geruchs eine Zersetzung wahrnehmen, indem sich gleichzeitig ein brauner flockiger Körper ausscheidet. Es ist wahrscheinlich, dafs die Gegenwart von geringen Spuren organischer Körper diese Zersetzung bewirkt; denn bei den stark alkalischen Eigenschaften dieser Base ist es sehr wahrscheinlich, dafs beim Filtriren durch Papier organische Theile aufgelöst werden. Anderntheils läfst sich selbst durch langes Kochen nicht alles Palladamin zerstören.

Kohlensaures Palladamin. — Die Lösung des Palladamins zieht, wie erwähnt, an der Luft begierig Kohlensäure an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse.

Durch wechselseitige Zersetzung läfst sich dieses Salz darstellen, indem man entweder die gelbe Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd, oder das schwefels. Palladamin mit kohlensaurem Baryt zerlegt. In beiden Fällen rührt man das Palladaminsalz mit Wasser an und setzt einen kleinen Ueberschufs von kohlensaurem Silberoxyd oder Baryt hinzu und läfst das Gemisch vor dem Filtriren einige Zeit stehen. Das kohlensaure Palladamin geht in Lösung und färbt die überstehende Flüssigkeit goldgelb. Die Darstellung mittelst kohlensauren Silberoxyds hat den Nachtheil, dafs sich ein Theil des entstehenden kohlensauren Palladaminsalzes mit dem überschüssigen kohlensauren Silberoxyd und dem Chlorsilber verbindet und von diesen durch Wasser nicht getrennt werden kann. Da jedoch die Darstellung des schwefelsauren Palladamins ebenfalls Schwierigkeiten hat, so ist immer noch die Darstellung aus dem salzsauren Salz vorzuziehen. Dampft man die erhaltene gelbe Lösung bei gelinder Temperatur ab, so erhält man bei geeigneter Concentration schön goldgelbe Octaëder, die schon mit blofsem Auge zu erkennen sind. Diese Octaëder scheinen dem isometrischen Systeme anzugehören, wenigstens kann das Auge keine Unregelmäfsigkeiten wahrnehmen. Zuweilen scheidet sich dieses

Salz blofs in Octaëdersegmenten aus, die zwar ansehnlich grofs, aber sehr dünn sind, so dafs das Salz in glimmerartigen Schuppen erscheint.

Die Lösung dieses Salzes giebt wie die reine Base keine Murexidreaction. Das trockne Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche aus den Salzen von Kalk, Baryt, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul kohlensaure Salze fällt.

Schwefligsaures Palladamin. — Sättigt man die wässerige Lösung von Palladamin mit schwefliger Säure und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man dieses Salz. Einfacher erhält man es aus dem gelben Chlorsalz. Bringt man nämlich dieses mit wässeriger schwefliger Säure zusammen, so verschwindet nach kurzer Zeit der Geruch der letzteren und gleichzeitig löst sich das sonst so schwer lösliche Chlorsalz mit dunkel braungelber Farbe auf. Ebenso erwärmt sich mit Wasser befeuchtetes Chlorsalz in einem Strome von schwefliger Säure und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune Masse. Das durch Einwirkung der schwefligen Säure erhaltene Product löst sich in Wasser, und bei geeigneter Concentration scheiden sich zweierlei Krystalle aus, die leicht von einander getrennt werden können. Das eine Salz stellt dunkelorangegelbe Octaëder dar und ist das schwefligsaure Palladamin; das andere ist grüngelb und bildet dünne prismatische Blätter. Es ist das von Wollaston entdeckte Ammonium-Palladium-Chlorür.

Um das schwefligsaure Salz aus dem Gemische leichter abzuscheiden, kann man die Lösung mit Alkohol versetzen, bis ein gelber Niederschlag entsteht; setzt man dann noch etwas Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit der gröfste Theil des Palladaminsalzes aus. Man mufs vermeiden, die Lösung dieses Salzes in Berührung mit Alkohol zu

kochen, denn es wird dadurch Palladium in metallischen Flittern ausgeschieden.

Das schwefligsaure Palladamin löst sich leicht in Wasser, und entwickelt mit stärkern Säuren schweflige Säure. Mit Ammoniak verbindet es sich überaus leicht zu einem sehr beständigen, farblosen krystallinischen Salz, welches in die Reihe der unten zu erwähnenden Palladdiaminsalze gehört.

Im trocknen und reinen Zustande ist dieses Salz sehr beständig. Gegenwart von organischen Körpern bewirkt leicht eine Reduction. Bis einige Grade über 100 erhitzt, hält sich dieses Salz ohne Zersetzung; in höherer Temperatur zersetzt es sich aber mit ziemlicher Heftigkeit.

Mit kohlensaurem Natron gemengt und geglüht gab es 47,8 pC. metallisches Palladium. Nach der Formel $N\left\{\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\ddot{S}$ müfste es 48,3 pC. enthalten.

Schwefelsaures Palladamin. — Man erhält es wie die vorhergehende Verbindung durch Sättigen der reinen Base mit Schwefelsäure.

Man kann dieses Salz auch durch wechselseitige Zersetzung aus dem gelben Chlorsalz und schwefelsaurem Silberoxyd darstellen. Uebergiefst man das gelbe Salz mit einer Lösung des Silbersalzes, so zeigt sich schon in der Kälte eine Einwirkung und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Das ausgeschiedene Chlorsilber ist auch bei dieser Operation durch etwas Palladium gelb gefärbt, was um so mehr der Fall ist, wenn höhere Temperatur angewandt wird. Ich habe nicht näher untersucht, worauf dieser Umstand beruht.

Mischt man eine Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak, so entsteht ein brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels fast vollständig wieder löst. Diese Lösung

enthält Palladamin, aber mit Ammoniak verbunden als Palladdiamin an Schwefelsäure gebunden. Setzt man zu dieser Lösung Schwefelsäure, so entsteht zwar eine gelbe Färbung, aber es scheidet sich kein schwefelsaures Palladaminsalz aus, und da dieses in der Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt ist, so ist es nicht möglich, das schwefelsaure Palladamin hieraus abzuscheiden.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen orangegelben Octaëdern, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Diese Lösung giebt mit Salmiak und andern Chlorverbindungen einen Niederschlag von gelbem Chlorpalladamin.

Das trockne Salz hält sich bei 150° noch unzersetzt und verliert nichts an Gewicht, aber bis gegen 300° erhitzt, verändert es sich plötzlich und zersetzt sich mit grofser Heftigkeit, metallisches Palladium zurücklassend.

Die Analyse dieses Salzes wurde in der Weise ausgeführt, dafs durch Glühen mit kohlensaurem Natron der Palladiumgehalt, und durch Fällen der Lösung einer andern Portion mittelst salpetersauren Baryts die Schwefelsäure bestimmt wurde. Auf diese Weise wurden 44,4 pC. Palladium und 35,1 pC. Schwefelsäure gefunden. Nach der Formel $N\left\{\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\ddot{S}$ mufs das Salz 45,2 Palladium und 34,7 Schwefelsäure enthalten.

Salpetersaures Palladamin. — Durch wechselseitige Zersetzung von gelbem Chlorsalz mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man eine gelbe Lösung, welche sich wie salpetersaures Palladamin verhält.

Bei dem Versuche, dieses Salz in fester Form zu erhalten, zersetzte es sich, wie es denn überhaupt sehr unbeständig zu sein scheint. Der beim Eindampfen der Lösung

erhaltene Rückstand zersetzte sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit grofser Heftigkeit.

Jod-Palladamin. — Diese Verbindung ist schon von Fehling dargestellt und als Palladiumjodür-Ammoniak beschrieben worden.

Palladiumjodür löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung selbst in verdünntem Ammoniak zu einer blafsgelben Lösung, welche, mit Jodwasserstoffsäure oder einer andern Säure versetzt, sich plötzlich dunkel färbt und das Jodpalladamin als ein rothgelbes Pulver absetzt. Wird dieses rasch ausgewaschen, schnell zwischen Fliefspapier ausgeprefst und im Vacuum über warmem Sand getrocknet, so behält es diese ursprüngliche rothgelbe Farbe; bleibt es aber längere Zeit mit Feuchtigkeit in Berührung, so verwandelt es sich, nach der Beobachtung von Fehling, rasch in eine rothe Krystallmasse ohne Aenderung der Zusammensetzung. Dieselbe Veränderung geht vor sich, wenn der rothgelbe Niederschlag mit Wasser gekocht wird. Läfst man die nicht concentrirte Lösung von Palladiumjodür in Ammoniak längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheiden sich allmälig halb metallisch glänzende, dunkelviolette Octaëder von Jod-Palladamin aus.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem etwas mehr; kocht man die Lösung längere Zeit, so entwickelt sich eine Spur Ammoniak und die Flüssigkeit setzt beim Verdunsten einen röthlichen Körper ab, der wahrscheinlich Ammonium-Palladiumjodür ist. Kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung unter Entwicklung von Jod zu salpetersaurem Palladoxydul auf.

Die von Fehling ausgemittelte Zusammensetzung dieses Salzes ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel:

$$N \left\{ \begin{matrix} Pd \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} I$$

Brom-Palladamin. — Die Lösung von Palladiumbromür giebt mit Ammoniak versetzt einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der die täuschendste Aehnlichkeit mit der unter den nämlichen Umständen entstehenden Chlorverbindung hat. Wie diese, besteht auch diese Bromverbindung aus mikroscopischen, langen prismatischen Krystallen mit rechtwinklig aufgesetzten Endflächen. Auch diese Verbindung geht unter den nämlichen Umständen wie die rothe Chlorverbindung in ein gelbes Salz über, verhält sich überhaupt derselben so ähnlich, dafs man sie nur durch Nachweisung des Bromgehalts von derselben zu unterscheiden vermag.

Löst man diese Verbindung in erwärmtem Ammoniak auf, so erhält man eine fast farblose, zuweilen schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, zuerst gelb wird und dann einen gelben krystallinischen Körper ausscheidet. Dieser krystallinische Niederschlag ist das Brom-Palladamin. Es bildet, wie die entsprechende Chlorverbindung, zu baum- und nadelförmigen Aggregaten verwachsene mikroscopische Octaëder, und löst sich nicht in kaltem, leichter in warmem Wasser. Die Lösung, längere Zeit gekocht, entwickelt etwas Ammoniak und scheidet einen braunen flockigen Körper ab.

Mit Salzsäure gekocht, entwickelt sich etwas Bromwasserstoff, doch wird selbst bei längerem Kochen nicht alles Brom ausgetrieben, wiewohl das Salz gröfstentheils zersetzt wird. In Essigsäure, schwefliger Säure, Kali und Natronlauge und kohlensauren Alkalien ist das Salz leicht löslich.

Kocht man das Brom-Palladamin mit Salpetersäure, so entwickelt sich etwas Bromdampf, und beim Concentriren scheiden sich Krystalle von Ammonium-Palladiumbromür aus; bei fortgesetztem Kochen wird auch dieses Salz wieder zersetzt und es bilden sich dann dunkelviolette, metallglänzende Krystalle von Ammonium-Palladiumbromid aus.

Aehnlich wie Salpetersäure wirken Brom und Chlor.

Da diese Verbindung in allen ihren Eigenschaften der Chlorverbindung so ähnlich ist, so war eine blofse Palladiumbestimmung hinreichende Controle für die Richtigkeit der Formel :

$$N \left\{ \begin{matrix} Pd \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Br$$

Nach dieser mufs das Salz 35,85 pC. Palladium enthalten. Durch die von mir gemachte Analyse wurden 35,26 erhalten.

Chlor-Palladamin. — Das Wesentlichste über diese Verbindung wurde schon in der Einleitung bemerkt und nur Weniges ist diesem noch hinzuzufügen.

Es darf hier nicht übergangen werden, Einiges über die Zersetzungen dieses Salzes durch Einwirkung anderer Agentien anzuführen. Wie schon bemerkt ist dieses Salz in Wasser fast unlöslich; kocht man eine gröfsere Quantität davon mit Wasser und kühlt dann längere Zeit bis zu 16° ab, so enthält die Lösung $^{1}/_{328}$ Salz aufgelöst. Wird das Kochen lange Zeit fortgesetzt und das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt, so färbt sich die Lösung allmälig dunkelgelb, entwickelt einen schwachen Geruch nach Ammoniak und scheidet einen braunen unkrystallinischen Körper ab, der sich wie Ammoniak haltendes Palladiumoxydul verhält. Läfst man nun diese braune Lösung erkalten, so scheidet sich kein Chlor-Palladamin aus und erst bei grofser Concentration zeigen sich Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür.

Rührt man die Chlorverbindung mit Wasser an und leitet Chlorgas hinein, so bemerkt man schon nach kurzer Zeit eine braune Färbung, es tritt schwache Gasentwicklung ein und das Salz löst sich mit tief rothbrauner Farbe auf. Mischt man alsdann Ammoniak hinzu, so wird rothes Palladium-

chlorür-Ammoniak gefällt. Kocht man die rothbraune Lösung mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak. Concentrirt man die Lösung, so erhält man Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür. Setzt man aber das Einleiten von Chlorgas weiter fort, so entsteht starke Gasentwicklung und es wird der Geruch nach Chlorstickstoff bemerkbar; läfst man nun die Flüssigkeit etwas erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, fast schwarze octaëdrische Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorid aus.

Uebergiefst man diese Krystalle mit Ammoniak, so wird dieses mit grofser Heftigkeit schon in der Kälte zersetzt und es bildet sich rothes Palladiumchlorür-Ammoniak. Bei fortgesetztem Einwirken von Chlorgas wird auch dieses Salz zerstört und es bleibt Palladiumchlorid in der Lösung.

Säuren wirken im Allgemeinen, wenn sie in gelinder Wärme auf Chlor-Palladamin einwirken, wie bei der Bildung des schwefligsauren Palladamins angegeben wurde. Es bildet sich ein entsprechendes Palladaminsalz und Ammonium-Palladiumchlorür.

Folgendes Schema erläutert diesen Procefs :

$$2(\bar{H}^3 Pd \bar{N} \bar{Cl}) + \ddot{S} + \dot{H} \text{ zerfallen in } \bar{H}^4 \bar{N} \bar{Cl}, Pd \bar{Cl}$$

$$\text{und } \bar{N} \left\{ \begin{matrix} Pd \\ \bar{H}^3 \end{matrix} \right\} O\ddot{S}$$

$$\overline{\qquad 2(\bar{H}^3 \bar{N} Pd \bar{Cl}) + \ddot{S} + \bar{H}O. \qquad}$$

Schweflige Säure zeigt diese Einwirkung am vollkommensten, da sie schon in der Kälte ein starkes Lösungsmittel für das Chlorsalz ist. Da die Einwirkung der übrigen Säuren durch Wärme unterstützt werden mufs, so bilden sich gewöhnlich secundäre Producte.

Fluor-Palladamin. — Bringt man in eine Lösung von Fluorsilber das Chlor-Palladamin, so bildet sich augenblicklich Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Durch allmälig hinzugesetztes Salz läfst sich alles Sil-

ber als Chlorsilber fällen. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie eine Lösung von Fluor-Palladamin; sie giebt mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlorüren gelbes krystallinisches Chlor-Palladamin; ebenso verhält sie sich gegen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure.

Ein Versuch, diese Lösung einzudampfen und das Salz in fester Form darzustellen, gab kein genügendes Resultat; denn als die Lösung in einem Platintiegel gegen 60 bis 70° erwärmt wurde, trübte sie sich plötzlich, entwickelte einen schwachen Geruch nach Ammoniak und setzte einen braunen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag war denen ähnlich, deren schon mehrmals als bei der Zersetzung der Palladaminsalze entstehend erwähnt wurden, enthielt aber eine geringe Menge von Fluor. Die abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, roch etwas ammoniakalisch, enthielt viel Palladium und ätzte Glas, weshalb alle diese Versuche in Platingeräthschaften ausgeführt werden mufsten. Nachdem diese Flüssigkeit etwas eingedampft war, schieden sich beim Erkalten ziemlich grofse farblose Krystalle aus, welche Fluor-Palladdiamin waren.

Weitere Versuche, reines Fluor-Palladamin in trockner Form darzustellen, scheiterten alle an der leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes. Es ist auffallend, dafs es dieselbe mit den Sauerstoffsalzen des Palladamins gemein hat, wie auch die grofse Löslichkeit desselben eine merkwürdige Abweichung von dem allgemeinen Charakter der Haloidverbindungen des Palladamins ausmacht*).

*) Zu diesen Abweichungen gehören auch die in diesen Annalen LXXXIV, 75, in der Note hervorgehobenen anderen Eigenthümlichkeiten, die für die Ansicht, dafs die Flufssäure eine Sauerstoffsäure sey, zu sprechen scheinen.

Mit der Fluorverbindung soll nun die Beschreibung der Palladaminsalze geschlossen werden, da die beschriebenen Salze jedenfalls das Palladamin hinreichend charakterisiren, und im Folgenden soll nun das Palladdiamin und dessen Verbindungen betrachtet werden.

II. Palladdiamin und seine Verbindungen.

Nachdem schon Fischer gefunden hatte, dafs das rothe Palladiumchlorür-Ammoniak ohne Farbe von kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, fand Fehling, dafs 100 Th. der gelben Varietät (des Chlor-Palladamins) zwischen 15 und 16 Theile trocknes Ammoniakgas und, unter Entfärbung, 24 bis 24,7 feuchtes Ammoniakgas aufnehmen, dafs die so gebildete Verbindung in Wasser leicht löslich ist und dafs sie aus dieser Lösung in farblosen Krystallen erhalten werden kann.

Die erstere Verbindung entspricht der Formel $Pd\,Cl + 2\,NH^3$, die letztere ist dieselbe mit 1 Aeq. Wasser.

Nachdem die wahre Natur des gelben Palladiumsalzes ausgemittelt war, lag es nahe, zu erkennen, dafs man es hier mit dem Salz einer zweiten Palladiumbase zu thun haben werde, analog der Chlorverbindung der von Reiset entdeckten zweiten Platinbase. Denn setzt man, nach Prof. Wöhler's Vorschlag, die Formel um zu

$$N \left\{ \begin{matrix} NH^4 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl,$$

so hat man die Zusammensetzung des Reiset'schen Platinsalzes, nur das Platin substituirt durch Palladium.

Aus dem folgenden Verhalten dieses Salzes und den daraus hervorgebrachten Verbindungen geht, wie mir scheint, hervor, dafs diese Vermuthung vollkommen gegründet ist, dafs es also ein Ammonium giebt, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Palladium und ein zweites durch 1 Aeq. Ammo-

nium vertreten ist, gleich wie im Aethyl- und Methyl-Amin Wasserstoffatome durch die zusammengesetzten organischen Radicale ersetzt sind.

Das dem Ammoniak entsprechende basische Oxyd dieser Verbindung mufste eigentlich, analog den bereits eingeführten Namen Aethylamin, Methylamin etc. Ammonpalladamin genannt werden, allein da man hierbei leicht an ein gewöhnliches Ammoniumsalz denken könnte, so ziehe ich es vor, dafür den Namen *Palladdiamin* vorzuschlagen.

Das Palladdiamin entsteht stets, wenn ein Palladium- oder Palladamin-Salz mit überschüssigem Ammoniak behandelt wird. Aus der farblosen Auflösung erhält man beim Verdunsten das Ammonpalladamin-Salz in farblosen Krystallen. So erhält man die oben erwähnte Chlorverbindung leicht in farblosen Prismen durch Auflösen des gelben Chlorpalladamins in kaustischem Ammoniak, indem man das verdunstende Ammoniak zuweilen durch neuen Zusatz ersetzt.

Um die Base daraus darzustellen, vermischte ich seine Lösung allmälig mit frisch gefälltem Silberoxyd. Es bildete sich sogleich Chlorsilber und die Flüssigkeit wurde stark alkalisch. Sie hatte zwar einen schwachen Geruch nach Ammoniak angenommen, der aber beim Kochen sich nicht vermehrte, sondern ganz verschwand, unter Abscheidung von etwas aufgelöst gewesenem Chlorsilber. Nachdem die Lösung verdunstet worden war, erstarrte sie beim Erkalten zu einem Aggregat von sehr langen, farblosen Prismen, die alkalisch reagirten. Allein bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dafs dieser Körper Silberoxyd enthielt, also eine Verbindung desselben mit Palladdiamin zu seyn schien.

Da es mir nicht gelang, diesen Silbergehalt durch Zumischung von Chlor-Palladdiamin zu entfernen, so versuchte ich die Isolirung der Base aus dem schwefelsauren Salz mit Barythydrat. Ersteres wurde dadurch bereitet, dafs eine

Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul mit überschüssigem Ammoniak versetzt und gekocht wurde. Darauf wurde die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt und eine kleine Menge Ammoniak, von gebildetem schwefelsaurem Ammoniak herrührend, durch Erwärmen entfernt. Es wurde so eine von Baryt und Ammoniak freie, stark alkalisch reagirende, blafsgelbe Flüfsigkeit erhalten, welche beim Verdunsten die Base, jedoch nicht ganz unzersetzt, als krystallinische Masse zurückliefs.

Ihre Lösung ist geruchlos, reagirt stark alkalisch und fällt aus den Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Thonerde die Basen. Sie fällt aber nicht die Silbersalze.

Wird sie stark gekocht, so entwickelt sie etwas Ammoniak, indem sie sich gelb färbt, wahrscheinlich durch Bildung von Palladamin. Ganz besonders leicht wird sie bei Gegenwart von organischer Materie, welche sie beim Filtriren durch Papier aufnimmt, zersetzt und dadurch dunkelbraun gefärbt. Ueber 100° erhitzt wird die trockne Base zuerst gelb, schmilzt dann und zersetzt sich unter schwacher Detonation.

Mit einer Lösung von Salmiak zum Sieden erhitzt, entwickelt sie Ammoniak daraus, ohne dafs sich die Flüssigkeit gelb färbt.

An der Luft absorbirt sie Kohlensäure, jedoch nicht so rasch, wie das Palladamin.

Mit Säuren gerade gesättigt bildet sie in der Kälte Salze ohne Zersetzung. Ein Ueberschufs von Säure aber, besonders von Wasserstoffsäuren, bewirkt sogleich ihr Zerfallen in Ammoniak und in Palladamin, ganz besonders in der Wärme.

Kohlensaures Palladdiamin. — Die reine Base zieht wie erwähnt an der Luft allmälig Kohlensäure an und trocknet zu einer krystallinischen Salzrinde ein, die mit Säure stark aufbraust.

Durch Zersetzung der Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd erhält man dieses Salz am leichtesten; wiewohl so nicht ganz frei von Silber.

Schwefelsaures Palladdiamin giebt mit kohlensaurem Baryt schwefelsauren Baryt und eine farblose Lösung, welche bei gehöriger Concentration krystallisirt.

Aufser auf den angegebenen Wegen bildet sich dieses Salz noch bei der unten anzugebenden freiwilligen Zersetzung des cyansauren Palladamins.

Das kohlensaure Palladdiamin krystallisirt in lebhaft glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, die in Säure haltender Luft oberflächlich gelb werden und sich wenige Grade über 100 in ein gelbes Salz verwandeln.

Seine Lösung ist farblos, stark alkalisch, fällt Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalk-Salze, und giebt keine Murexidreaction.

Schwefligsaures Palladdiamin. — Schon beim schwefligsauren Palladamin wurde erwähnt, dafs wenn man dieses mit Ammoniak zusammenbringt, ein farbloses krystallinisches, schwer lösliches Salz gebildet wird; dieses ist das schwefligsaure Palladdiamin.

Versetzt man eine Lösung von freiem Palladdiamin mit schwefliger Säure, so erhält man sogleich oder nach einiger Zeit einen Niederschlag von diesem Salze.

Es krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen, wegen der Kleinheit nicht genauer bestimmbar, und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol, so wie durch seine Beständigkeit aus.

Bei einer Temperatur von 125° bleibt es unverändert und wird erst gegen 200° gelb.

Mit concentrirten Säuren gekocht entwickelt es schweflige Säure und bildet mit der angewandten Säure ein Palladamin- und ein Ammoniaksalz.

Die Analyse dieses Salzes gab :

	Gefunden	Berechnet
Ammoniak	27,10	26,66
Palladium	42,15	41,80
Schweflige Säure	24,92	25,30
Sauerstoff	—	6,24.

Entsprechend also der Formel :

$$N\left\{\begin{matrix}NH^4\\H\\H\\Pd\end{matrix}\right\}O\ddot{S}.$$

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt :

Das bei 120° getrocknete Salz wurde in einem geigneten Apparat mit einem Ueberschufs von einer höchst concentrirten Kalilauge destillirt, das so erhaltene Ammoniak in wässerige Salzsäure geleitet und als Platinsalmiak bestimmt. Aus dem Rückstande wurde die schweflige Säure als schwefelsaurer Baryt abgeschieden, nachdem vorher durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt war. Das Palladium wurde als Palladiumjodür ausgefällt und durch anhaltendes Glühen desselben im metallischen Zustande erhalten und so bestimmt.

Schwefelsaures Palladdiamin. — Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak im Ueberschufs, so löst sich der zuerst entstandene braune Niederschlag wieder auf und es bildet sich neben etwas schwefelsaurem Ammoniak das schwefelsaure Palladdiamin. Durch Erwärmen der Lösung mit etwas Barythydrat kann man das Ammoniaksalz entfernen. Die concentrirte Lösung giebt farblose, prismatische Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen und mit Salzsäure Chlor-Palladamin bilden.

Chlor-Palladdiamin. — Die Bereitung dieses Salzes wurde schon oben beschrieben. Es krystallisirt in grofsen, farblosen, fast rechtwinkligen vierseitigen Prismen, dem klinorhombischen

Systeme angehörend. Bei 120° verliert es 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in gelbes Chlor-Palladamin.

Wird die Lösung dieses Salzes mit irgend einer Säure versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und setzt krystallinisches Chlor-Palladamin ab. Selbst Kohlensäure bis zur Sättigung in die wässerige Lösung geleitet, scheidet nach einigen Stunden geringe Mengen des letzteren Salzes ab.

Nach der Analyse von Fehling wurde in dem krystallisirten wasserhaltigen Salz gefunden :

			Berechnet
Stickstoff	21,041	21,416	21,46
Wasserstoff	5,388	5,698	5,21.

100 Theile gelbes Chlorpalladium nahmen, nach demselben, 24,6 Theile Ammoniak auf, statt 24,7, was 1 Aequivalent entspricht. Hiernach wird seine Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel :

$$N \left\{ \begin{matrix} NH^4 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Das krystallisirte Salz enthält aufserdem 1 Aeq. Wasser, womit der gefundene Wasserstoffgehalt genügend übereinstimmt.

Brom-Palladdiamin. — Wird die Lösung des Palladiumbromürs mit concentrirtem Ammoniak im Ueberschufs versetzt, oder das Palladiumbromür-Ammoniak oder Brom-Palladamin in Ammoniak gelöst und die farblose Lösung concentrirt; so scheiden sich ansehnlich grofse, gut ausgebildete, fast farblose, meist tafelartige Krystalle von Brom-Palladdiamin aus.

Die Krystalle sind kurze, klinorhombische Prismen mit einem gröfsern Seitenkantenwinkel von 98°, deren Endflächen unter einem vom rechten wenig abweichenden Winkel aufgesetzt sind.

In reiner Luft ist dieses Salz ziemlich beständig, dagegen verliert es durch Einflufs von Säuredämpfen leicht seinen Glanz und wird oberflächlich durch gebildetes Palladaminsalz gelb. Im Uebrigen verhält sich dieses Salz der Chlorverbindung analog und unterscheidet sich von dieser nur durch den Habitus der Krystalle, welcher beim Bromsalz kurz tafelförmig, beim Chlorsalz dagegen mehr lang gestreckt prismatisch ist.

Jod-Palladdiamin. — Die Lösung von Palladiumjodür oder von Jod-Palladamin in heifsem concentrirtem Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, oder unter fortwährendem Zusatze von Ammoniak verdunstet, liefert farblose Krystalle. Leitet man über Palladiumjodür Ammoniakgas, so färbt sich dieses weifs, indem 100 Theile Salz 19,4 Theile Ammoniakgas aufnehmen, das heifst 1 Aeq. Salz nimmt 2 Aeq. Ammoniak auf.

Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Ammoniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefäfsen färben sie sich nach einem halben Jahre gelbroth.

Die von Fehling gemachte Analyse von diesem Salz stimmt sehr gut mit der Formel :

$$N \left\{ \begin{matrix} NH^4 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} I.$$

Fluor-Palladdiamin. — Die Darstellung dieses Salzes wurde schon beim Fluor-Palladamin angegeben. Setzt man, noch ehe die Zersetzung des letzteren eingetreten ist, Ammoniak zu der durch Zersetzung von Fluorsilber mit Chlor-Palladamin erhaltenen Lösung; so erhält man beim Eindampfen die ganze Menge des Palladaminsalzes als Fluor-Palladdiamin. Dieses Salz bildet farblose Krystalle von der Form des Bromsalzes, die luftbeständig sind, sich leicht in Wasser lösen, aber selbst in möglichst trocknem Zustande Glas angreifen. Chlor-, Jod- und Brom-Wasserstoff fällen in der Kälte erst nach

längerer Zeit, sogleich in der Wärme die entsprechenden Palladaminsalze. Dagegen giebt eine Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure versetzt weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag des entsprechenden Palladaminsalzes.

Fluorkiesel-Palladdiamin. — Setzt man zu der Lösung eines Palladdiaminsalzes Kieselfluorwasserstoffsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von farblosen, ziemlich grofsen, perlglänzenden Krystallschuppen, der in Weingeist nicht, in kaltem Wasser wenig, aber leicht in warmem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in grofsen Krystallblättern wieder ausscheidet. Dieser Körper ist seinem Gesammtverhalten nach das Fluor-Kiesel-Palladdiamin. Mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt entsteht selbst in der Wärme weder ein Niederschlag noch eine Färbung, welche auf gebildetes Palladaminsalz hindeuteten. Es verhält sich sonach dieses Salz dem Fluorsalze ganz analog und ist mit diesem und dem schwefligsauren Palladdiamin das beständigste Salz dieser Base.

Kalte Salzsäure bewirkt in der Lösung dieser Verbindung erst nach längerer Zeit gelbe Färbung und Fällung von Chlor-Palladamin. In der Wärme geschieht diefs sogleich.

Bis gegen 160° erhitzt werden die Krystallschuppen gelb und zersetzen sich in höherer Temperatur vollständig, metallisches Palladium von der Form des Salzes zurücklassend.

Anhangsweise will ich noch einen Versuch beschreiben, den ich anstellte in der Absicht, durch die Vereinigung von Palladamin und Cyansäure einen Harnstoff hervorzubringen, in welchem ¼ des Wasserstoffs durch Palladium vertreten seyn müfste.

Zu diesem Zwecke wurde Chlor-Palladamin mit cyansaurem Silberoxyd und Wasser in Berührung gebracht. Schon in der Kälte verschwand die gelbe Farbe des Palladaminsalzes

und die Flüssigkeit färbte sich schwach gelb. Es ging sonach ein Austausch der Elemente vor sich und es mufste sich cyansaures Palladamin in Lösung befinden, wie auch die Reaction auf Palladium bestätigte. Nachdem die beiden Salze hinlänglich lange auf einander gewirkt hatten, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und versucht, dieselbe durch Concentration zum Krystallisiren zu bringen; allein die hierzu angewandte Temperatur von noch nicht 40° bewirkte schon eine Veränderung in der Mischung; denn unter plötzlich eintretender heftiger Kohlensäure-Entwicklung entfärbte sich die Flüssigkeit ohne sich zu trüben. Nach kurzer Zeit war dieses Aufbrausen von *Kohlensäure* beendigt und die Flüssigkeit konnte ohne weitere Zersetzung concentrirt werden. Beim allmäligen Verdunsten schieden sich stark glänzende, farblose prismatische Krystalle aus.

Dieses Salz brauste mit Säuren und gab mit Salzsäure den characteristischen Niederschlag von Chlor-Palladamin. Weitere Untersuchungen zeigten, dafs dieses Salz kohlensaures Palladdiamin war.

Aus diesem Versuch geht also hervor, dafs sich das cyansaure Palladamin, gleich den cyansauren Alkalien, in Berührung mit Wasser sehr leicht zersetzt und sich in Kohlensäure und Palladdiamin verwandelt, nach der Gleichung:

$$NH^3PdO + C^2NO + 3\ HO$$
$$= N^2H^6PdO + 2\ CO^2$$

indem von der gebildeten Kohlensäure die Hälfte frei weggeht. Es bleibt nun noch zu versuchen übrig, wie sich die Base und die Säure ohne Gegenwart von Wasser zu einander verhalten.

III. Palladäthylamin.

Es war mit grofser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dafs sich die oben abgehandelten Verhältnisse auch mit den

neu entdeckten Ammoniaken, die organische Radicale als Substitute für Wasserstoff enthalten, wiederholen werden; es war also zu vermuthen, dafs es ein Ammonium geben werde, in welchem ¼ des Wasserstoffs durch Palladium und ein anderes ¼ durch Aethyl vertreten ist. Denkt man dabei an Di- und Tri-Aethylamin, an Aethylmethylamin, an Aethylmethylamylamin, so hat man eine Ahnung von der Existenz einer Reihe von Ammoniakbasen, die mit ihren Salzen allein schon dereinst einen der weitläufigsten Abschnitte im Gebiete der Chemie ausmachen müfsten. Die Zeit gestattete mir nicht, hierüber ausführlichere Versuche anzustellen, und ich mufste mich darauf beschränken, die Existenz von nur einigen dieser Basen nachzuweisen.

Palladäthylamin. Vermischt man eine Lösung von Palladiumchlorür mit ammoniakfreiem Aethylamin, so entsteht ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der wahrscheinlich PdЄl + C^4H^7N ist. Er ist löslich in einem Ueberschufs von Aethylamin. Mischt man zu der farblosen Lösung Salzsäure, so entsteht ein blafsgelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und dunkelgelb wird. Bei der mikroscopischen Betrachtung zeigte es sich, dafs er aus prismatischen, meist kreuzförmig verwachsenen Krystallen besteht, in der Form ganz verschieden von dem entsprechenden Palladaminsalz. Ohne Zweifel ist dieser Körper die Chlorverbindung des Palladäthylamins.

$$\left(N \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right. \right) Cl.$$

Dieses gelbe Salz wird von Aethylamin zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der man beim Verdunsten sehr leicht ein Salz in farblosen Prismen erhält, das zufolge seiner Entstehungsweise und seiner Reactionen das Chlorür des *Palladäthylamins* seyn mufs :

$$N \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_7N \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Palladäthyldiamin. Uebergiefst man Chlorpalladamin mit wässerigem Aethylamin, so verschwindet bald die gelbe Farbe des erstern, und unter schwacher Erwärmung löst sich dieses zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblose Krystalle ausscheidet, welche grofse Aehnlichkeit mit dem Chlorpalladdiamin haben und die Chlorverbindung einer Base sind, welche folgende Formel hat :

$$N \left\{ \begin{matrix} C_4H_7N \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Aus der Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure Chlorpalladamin.

Palladanilamin. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt in Wasser vertheiltes Anilin einen blafsgelben, krystallinischen, nach dem Abfiltriren luftbeständigen Niederschlag, der in überschüssigem Anilin unlöslich ist. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich das Chlorür des Palladanilamins :

$$N \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^7 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Die entsprechende Jod-Verbindung entsteht als ein krystallinisches gelbes Pulver, wenn man fein vertheiltes Palladiumjodür mit in Wasser vertheiltem Anilin vermischt, wobei letzteres rasch gebunden wird.

Ueber die Auffindung des Schwefelkohlenstoffs;
von *A. Vogel.*

Wenn man zu einer Lösung von kaustischem Kali in absolutem Alkohol so viel Schwefelkohlenstoff hinzusetzt, als sich darin aufzulösen vermag, so bildet sich bekanntlich eine reichliche Menge weifsgelblicher Krystalle von xanthonsaurem Kali.

Ich habe, durch Hrn. Baron v. Liebig veranlafst, diese Eigenschaft benutzt, um in einer Flüssigkeit geringe Quantitäten von Schwefelkohlenstoff zu entdecken. Setzt man zu einer gröfseren Menge der weingeistigen Kalilösung nur einen Tropfen Schwefelkohlenstoff, oder leitet man einen Luftstrom über Schwefelkohlenstoff in dieselbe, so entsteht zwar die eigenthümliche Krystallbildung nicht, allein auch in einer so verdünnten Lösung kann die entstandene Verbindung durch ihr Verhalten zu Kupferoxydsalzen nachgewiesen werden. Das xanthonsaure Kali giebt nämlich mit essigsaurem Kupferoxyd oder mit Kupfervitriol versetzt einen voluminösen citrongelben Niederschlag. Diese Reaction tritt ein, wenn auch nur eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff zur weingeistigen Kalilösung zugesetzt ist und zeigt sich am Deutlichsten, wenn man von der Flüssigkeit etwas bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrglase verdampfen läfst und dann den Rückstand mit einem Kupfersalz übergiefst. Da der gelbe Niederschlag von Ammoniak in der Kälte fast nicht gelöst wird, so kann er durch Behandeln hiermit von dem gleichzeitig gebildeten Kupferoxydhydrat getrennt werden.

Auch eine andere Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs kann zu einer noch empfindlicheren Reaction benutzt werden, wenn es sich darum handelt, die geringsten Spuren dieser

Substanz zu entdecken. Wird nämlich eine wässerige oder weingeistige Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Kali gekocht, so bildet sich Kaliumsulphuret, welches auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei giebt. Kocht man salpetersaures Bleioxyd mit Kali und setzt während des Kochens eine höchst verdünnte Lösung von Schwefelkohlenstoff in Wasser hinzu, so entsteht sogleich der schwarze Niederschlag. Ein Tropfen von schwefelwasserstofffreiem Schwefelkohlenstoff mit 2 Maas Wasser geschüttelt zeigte ganz deutlich die angegebene Reaction, welche daher auch bei aufserordentlicher Verdünnung noch anwendbar ist.

Man hat bisher und auch mit Recht angenommen, dafs in dem Steinkohlengase stets Schwefelkohlenstoff enthalten sey, indem die Bedingungen zu dessen Bildung bei der Gasbereitung aus Steinkohlen, die stets Schwefel enthalten, gegeben sind. Indefs ist mir kein Versuch bekannt, welcher den directen Beweis für diese Annahme geliefert hätte. Durch die beschriebene Reaction gelingt es, in dem aus Steinkohlen bereiteten Leuchtgase sehr geringe Spuren von Schwefelkohlenstoff nachzuweisen. 2 Cub. Fufs gereinigtes Steinkohlengas, durch Kalilauge von Schwefelwasserstoff gänzlich befreit, so dafs es auf Bleipapier durchaus nicht mehr wirkte, wurden langsam durch eine weingeistige Kalilösung geleitet. Von dieser Flüssigkeit ein Theil etwas eingedampft und zu einer kochenden Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gesetzt, zeigt deutlich eine schwarze Färbung, welche nur von einer geringen Menge in dem Gase enthaltenen Schwefelkohlenstoffs herrühren kann.

Vermischte Beobachtungen.

1. *Phosphormangan* *). In geschmolzener compacter Form ist diese Verbindung von Pelletier durch Erhitzen von Mangan mit Phosphor oder Phosphorsäure dargestellt worden; in Pulverform, schwarz, metallisch, in Salzsäure unlöslich, von H. Rose durch Erhitzen von Manganchlorür in Phosphorwasserstoffgas.

Das Phosphormangan läfst sich aber auch leicht durch das Verfahren erhalten, welches zuerst Berthier zur Darstellung des schönen weifsen Phosphorkupfers angab und welches ich nachher zur Darstellung des so äufserst harten Phosphoreisens anwandte.

Ein inniges Gemenge von 10 Theilen reinem geglühtem Braunstein, 10 Theilen weifsgebrannten Knochen, 5 Theilen weifsem Quarzsand und 3 Theilen geglühtem Kienrufs werden in einem verklebten hessischen Tiegel in einem gut ziehenden Windofen ungefähr eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Roheisen schmilzt.

Nach dem Erkalten findet man unter einer braunen, durchsichtigen Schlacke einen wohlgeflossenen Regulus von Phosphormangan. Es hat die Farbe von grauem Roheisen, ist sehr spröde und sehr krystallinisch. Die Oberfläche besteht gewöhnlich aus einer Verwebung von Krystallnadeln und im Innern findet man zuweilen Höhlungen mit isolirten, glänzenden Krystallen, deren Form indessen nicht zu bestimmen war. Sein spec. Gewicht, mit kleinen, ganz compacten Stückchen bestimmt, ist 5,951. Es ist luftbeständig. Als

*) Die folgenden Versuche darüber sind von Hrn. Merkel ausgeführt worden.

Pulver an der Luft erhitzt, verglimmt es. Mit Salpeter bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit äufserst intensiver Lichtentwickelung.

Dieses Phosphormangan ist offenbar, wie auch die ungleichförmige Beschaffenheit seines Bruchs und Gefüges zeigt, ein Gemenge. Denn von Salzsäure wird es nur partiell aufgelöst unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas und Zurücklassung von 65,5 pC. eines in der Säure unlöslichen Phosphormangans.

Das ganze Phosphormangan analysirt gab :

Mangan	82
Phosphor	18.

Die Analyse geschah durch Auflösung in Salpetersäure, Eindampfen des Salzes mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron, Glühen der Masse, Abscheidung des Manganoxyd-Oxyduls, Uebersättigen der Lösung mit Säure und Fällung der Phosphorsäure mit Talkerdesalz und Ammoniak.

Diese Zusammensetzung entspricht der Form Mn^5P.

Da bei der Auflösung in Salzsäure 65,5 pC. ungelöst blieben und in der Auflösung, wie die Analyse ergab, 24 pC. Mangan enthalten waren, die wohl nur als Mn^3P unter Phosphorwasserstoff-Bildung aufgelöst werden konnten, so kann man mit Wahrscheinlichkeit vermuthen, dafs der so erhaltene Regulus ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Mn^3P und Mn^7P sey, welches letztere nicht die Eigenschaft hat, die Salzsäure zu zersetzen.

Uebrigens zeigte es sich, dafs das bei verschiedenen Reductionsversuchen erhaltene Phosphormangan in so fern in der Zusammensetzung variirte, als es variirende Mengen von nicht löslichem Rückstand gab.

Ein ganz ähnliches geschmolzenes Phosphormangan wurde erhalten, als ein Gemenge von 10 Theilen geglühtem phos-

phorsaurem Manganoxydul, 3 Theilen geglühtem Kienrufs und 2 Theilen calcinirtem Borax in einem Kohlentiegel der Windofenhitze ausgesetzt wurde.

2. *Uebermangansäure.* Uebergiefst man eine etwas gröfsere Menge von krystallisirtem übermangansaurem Kali mit vollkommen concentrirter Schwefelsäure, so wird das Salz unter starker Wärmeentwickelung zersetzt, indem aus der Masse rothe Flammen hervorbrechen nnd sich Manganoxyd bildet, welches, ähnlich den Zinkblumen, in spinnewebartigen dunkelbraunen Fäden und Flocken in der Luft herumfliegt. Zugleich wird, wie ein besonderer Versuch zeigte, reines Sauerstoffgas frei. Schon Unverdorben giebt an *) : „Wenn man mangansaures Kali mit wenig Schwefelsäure destillirt, so bildet sich ein Gas, das durchsichtig roth ist und bald in Manganoxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Manchmal detonirt das Gas in der Retorte und wirft ein flockiges Manganoxyd in die Vorlage; zugleich wird Sauerstoffgas entwickelt". — Man sieht hieraus, dafs sich die Uebermangansäure im Momente der Trennung von der Base, wenigstens bei der Wärme, die dabei frei wird, unter Feuererscheinung in Sauerstoffgas und Manganoxyd zerlegt, und die Flammen beweisen, dafs sie bei dieser Temperatur gasförmig ist.

3. *Blauer Schwefel?* Mischt man zu einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid auf einmal das 50- bis 100fache Volumen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, so färbt sich die Flüssigkeit für einen Augenblick tief blau, indem sie gleich darauf von gefälltem Schwefel weifs wird. Alle Versuche, das Blau zu fixiren und die Ursache desselben zu erfahren, waren erfolglos. Es erinnert an die durch Schwefel bedingte blaue Farbe des Ultramarins und die tief blaue

*) Pogg. Ann. VII, 322.

Farbe, welche die Auflösung des Schwefels in wasserfreier Schwefelsäure hat.

4. *Zinnjodür* *). Man erhält diese Verbindung in sehr schönen glänzenden Prismen von gelbrother Farbe, wenn man in einer unten zugeschmolzenen, langen Glasröhre ziemlich concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Streifen von Stanniol Tage lang in gelindem Sieden erhält, oder noch leichter, wenn man das Zinn mit der Säure in ein starkes Glasrohr einschmilzt und dieses mit gehöriger Vorsicht in einem Oelbad stundenlang einer Temperatur von 120°, höchstens 150° aussetzt. Nach dem Erkalten findet man die noch übrigen Zinnblätter mit den schönsten Krystallen bedeckt.

Als auf dieselbe Weise Jodamyl mit Zinn in einem zugeschmolzenen starken Glasrohr einen Tag lang einer Temperatur von 180° ausgesetzt wurde, fanden sich die Stanniolblätter da, wo das Rohr am schnellsten erkaltet war, mit sehr scharfen, gelbrothen Krystallen besetzt, die sich schon mit blofsem Auge als Quadratoctaëder erkennen liefsen. In der anderen Hälfte des Rohrs dagegen, die im Oel stand, am stärksten erhitzt wurde und am langsamsten erkaltete, war das Zinn mit glänzenden schwefelgelben Prismen besetzt, die aber beim Herausnehmen gelbroth wurden. Die Untersuchung entschied nicht, ob diefs, wie beim Quecksilberjodid, zweierlei dimorphe Varietäten des Zinnjodürs, oder ob es zweierlei Verbindungen waren. Zugleich war ein sehr heftig und ganz eigenthümlich riechender Körper entstanden, der ohne Zweifel eine organische Zinnverbindung (Stann-Amyl?) ist, dessen Isolirung aber nicht gelang.

5. *Aethylamin* *). Bekanntlich bildet sich nach Hofmann das Aethylamin durch längeres Erhitzen von Brom-

---

*) Diese Versuche wurden von Hrn. Dünhaupt gemacht.

äthyl mit kaustischem Ammoniak in einem langen verschlossenen Rohr bei 100°. Auf gleiche Weise bildet es sich auch, wie zu erwarten war, aus Jodäthyl. Aber aus diesem, und ohne Zweifel auch aus dem Bromäthyl, kann man es leichter auch dadurch erhalten, dafs man es mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols vermischt und in dieses Gemische, während man es bis zum gelinden Sieden erhitzt, längere Zeit getrocknetes Ammoniakgas leitet, und zwar, damit die sich verflüchtigende Flüssigkeit immer wieder zurückfliefse, in einer ähnlich beschaffenen Röhre, wie sie Liebig zur Darstellung des Chlorals anwandte *), oder in einer tubulirten Retorte mit langem, aufwärts stehenden, wohl abzukühlenden Halse. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit noch ferner mit Ammoniakgas und läfst sie hierauf einige Tage verschlossen stehen. Ist die Verwandlung des Jodäthyls in Jodäthylammonium vollständig vor sich gegangen, so wird nun die Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser getrübt. Man verdunstet sie im Wasserbade zur Trockne, bringt die Salzmasse in einen kleinen Kolben mit Ableitungs- und Eingufsrohr und giefst durch letzteres concentrirte Kalilauge hinzu. Durch vorsichtiges Erhitzen entwickelt man das Aethylamingas und leitet es in Wasser, oder, wenn man es liquid haben will, zur Austrocknung durch ein mit Stückchen von Kalihydrat gefülltes U förmiges Rohr und von da in ein Rohr, das mit Eis und Kochsalz unter 0° abgekühlt und nachher zugeschmolzen wird.

6. *Aldehyd-Ammoniak* **). Bekanntlich werden die Krystalle desselben an der Luft und im Licht braun und schmierig, oder sie zergehen auch zuweilen, unter dem

---

*) Diese Annalen I, 191.

**) Versuch von Dr. Aderholdt.

Aethergemische, in dem sie sich gebildet haben, nach einiger Zeit gänzlich zu einem klaren braunen Liquidum. Eine solche Masse wurde mit überschüssigem kaustischem Baryt destillirt, wobei viel Ammoniak und eine flüchtige, durch ihren eigenthümlichen Geruch wahrnehmbare Materie überging, über deren Natur, wegen der zu geringen Menge, kein weiterer Aufschlufs erhalten wurde, obgleich sie eigentlich den Versuch veranlafst hatte. Aus dem Rückstand wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die Flüssigkeit heifs filtrirt. Es schofs daraus eine Menge eines anfangs noch braungefärbten Barytsalzes an, welches aber beim Umkrystallisiren in farblosen, sehr regelmäfsigen Krystallen erhalten werden konnte. Die Untersuchung ergab, dafs es ameisensaurer Baryt war.

Es ist auffallend, dafs farblose Krystalle von Aldehyd-Ammoniak nicht von concentrirter kaustischer Kalilauge zersetzt werden.

W.

Ausgegeben den 18. Juni 1853.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.

